CHEMICAL LIBRARY
FEB 10 1921
FEB 2- 1921
UNIV. OF MICH.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Grossliehterfelde, G. BREDIG in Karlsruhe i. B., E. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Dahlem, A. HANTZSCH in Leipzig, A. HORSTMANN in Heidelberg, M. LE BLANC in Leipzig, H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe, W. NERNST in Berlin, A. A. NOYES in Boston, O. PETTERSSON in Stockholm, L. PFAUNDLER in Graz, TH. W. RICHARDS in Cambridge, R. SCHIFF in Pisa, T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Rostock, R. WEGSCHEIDER in Wien SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCIV. BAND, 2. HEFT

MIT 18 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1920

Ausgegeben am 27. Februar 1920.

Inhalt.

Seite

F. Hocheder, Über die Natur der chemischen Bindung, ein Versuch, die Begriffe Nebenvalenz und Molekülverbindung auf eine einheitliche Ursache zurückzuführen 129

H. Stocker, Die Oberflächenspannung schwingender Flüssigkeitstrahlen, untersucht an Wasser und wässerigen Salzlösungen. (Mit 13 Figuren im Text) 149

Irene D. Götz, Über die beim Verdünnen konzentrierter Lösungen bzw. beim Mischen zweier Flüssigkeiten auftretenden Volumänderungen 181

Ernst Cohen, O. W. G. Hetterschij und *A. L. Th. Moesveld*, Piezochemische Studien XVI. Experimentelle Prüfung des Braunschen Gesetzes auf elektrischem Wege. Mit 3 Figuren im Text 210

Heinrich Goldschmidt, Über Esterbildung in absolutem Äthylalkohol. Nach Versuchen von J. Andersen, M. Feigl, C. Görbitz, J. Schjerve, L. Svendsen, A. Thuesen, O. Udby und P. Wraa 259

R. Lorenz und *W. Eitel*, Zur Ableitung der Smoluchowskischen Formel der örtlichen Verteilung der Teilchen in einem kinetischen Felde. (Bemerkung zu einer früheren Arbeit) 264

Redaktionelle Notiz 254

Bücherschau 255

Druckfehler-Berichtigung 256

Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. in Leipzig

Bisher erschienen vom

HANDBUCH DER RADIOLOGIE

Herausgegeben von

Dr. ERICH MARX

a. o. Professor an der Universität Leipzig

Band II: Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen von E. Rutherford. X und 642 Seiten. Mit 121 Abbildungen und 5 Tafeln.
Geheftet M. 40.—; gebunden M. 46.—

Band III: Glimmentladung von Professor Dr. E. Gehrcke — **Die positive Säule** von Dr. R. Seeliger — **Die Lichtelektrizität** von Professor Dr. Wilhelm Hallwachs. Mit einem Anhang: **Entwicklung der Lichtelektrizität** von Januar 1914 bis Oktober 1915 von Professor Dr. Erich Marx. XXII und 618 Seiten. Mit 140 Figuren und Abbildungen im Text.
Geheftet M. 44.20; gebunden M. 50.—

Band IV: Kanalstrahlen von Professor Dr. W. Wien — **Lichtbogen** von Professor Dr. A. Hagenbach — **Glühelektroden** von Professor Dr. O. W. Richardson — **Flammenleitung** von Professor Dr. E. Marx. XXIV und 806 Seiten. Mit 422 Figuren und Abbildungen sowie 47 Tabellen im Text.
Geheftet M. 62.40; gebunden M. 68.—

Band V: Spezifische Ladung von A. Bestelmeyer — **Kathodenstrahlen** (Absorption und Reflexion) von H. Starke — **Röntgenstrahlen** von E. Marx. XVII und 710 Seiten. Mit 307 Figuren und Abbildungen im Text und auf Tafeln sowie zahlreichen Tabellen. Geheftet M. 65.—; gebunden M. 71.—

In Vorbereitung befinden sich:

Band I: Die Ionisation der Gase von J. S. Townsend — **Die Radioaktivität der Erde und der Atmosphäre** von H. Geitel.

Band VI: Theorien der Radiologie von P. Debye, A. Einstein, L. Föppl, H. A. Lorentz, G. Mie, E. Riecke †, A. Sommerfeld, P. Zeeman.

Ausführliche Prospekte umsonst und portofrei

Über die Natur der chemischen Bindung, ein Versuch, die Begriffe Nebenvalenz und Molekülverbindung auf eine einheitliche Ursache zurückzuführen.

Von

F. Hocheder.

(Eingegangen am 13. 9. 19.)

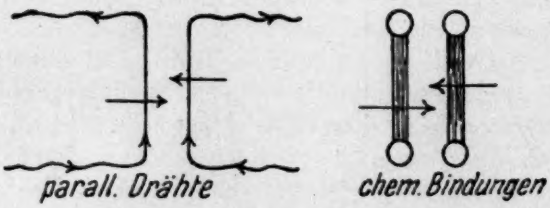
Vorbemerkung.

Die Grundlage für die folgenden Ausführungen bildet die Annahme, daß der chemischen Bindung eine reale Existenz zukommt, daß also z. B. — indem zunächst nur einfacher gebaute anorganische Moleküle herangezogen werden — bei einer nicht dissoziierten Verbindung von zwei Atomen, wie dem gasförmigen Chlorwasserstoff, der Strich in der Formel (in diesem Falle *H*——*Cl*) das Bild eines wirklich vorhandenen Feldes darstellt, in dem ein durch die gegenseitige Absättigung der Atome entstandener Zustand herrscht. Es soll also vorerst hauptsächlich die abgesättigte einfache Bindung, deren Symbol eben der einfache Bindungsstrich ist, betrachtet werden. Über die Existenz von präformierten freien Valenzen wird dabei nichts ausgesagt.

In bezug auf die Bezeichnung Nebenvalenz sei im voraus bemerkt, dass dafür wohl besser der Name „Nebenbindung" angebracht wäre, da es sich ja bei allen theoretischen Betrachtungen über die Molekülverbindungen hauptsächlich um die Art der Bindung handelt. Für die Zahl der addierten Moleküle kommt vor allem die oberste Grenze (die Maximal- oder Koordinationszahl) in Betracht; darunter können in der Mehrzahl der Fälle fast alle Übergänge aufgefunden werden. Das wesentliche Moment bei der eigentlichen Valenz oder Wertigkeit, nämlich der auswählende Charakter, die Bevorzugung gerader oder ungerader Reihen usw., spielt hier nicht die Hauptrolle.

Ursprüngliche Vorstellung.

Die im folgenden dargelegten Anschauungen über die Art, wie sich Moleküle miteinander verbinden, gingen ursprünglich von folgendem primitivem Analogieschluss aus. Die Tatsache der elektrodynamischen Stromwirkung, nämlich der gegenseitigen Anziehung zweier paralleler in gleicher Richtung vom Strom durchflossener Leiter, legte, besonders da man die chemischen Kräfte wenigstens zum Teil auf elektrische zurückzuführen versuchte, den Gedanken nahe, dass sich wohl auch zwei chemische Bindungen unter gewissen Umständen gegenseitig anziehen könnten, wenn sie einander parallel gegenübergestellt wären. Man könnte sich z. B. vorstellen, dass in dem zwischen zwei miteinander verbundenen Atomen liegenden Raume längs der Verbindungslinie der Atome (deren Symbol der Bindestrich ist) periodische elektrische Verschiebungen (Oszillationen) stattfinden. Während eines Hin- oder Herganges wären diese Verschiebungen natürlich in ihrer Wirkung kurzdauernden, die Richtung wechselnden Strömen gleich. Wenn nun bei zwei Molekülen, deren Bindungen man einander parallel gestellt denkt, zu genau demselben Zeitpunkt ein solcher kurzdauernder Strom in der gleichen Richtung fliesst, so wäre damit der analoge Fall zu den beiden stromdurchflossenen Leitern gegeben. Die beiden Stromstücke, hier im Falle der Moleküle durch die Bindungen



dargestellt, würden sich zu dem gegebenen Zeitpunkt gegenseitig anziehen. Diese zunächst nur vorübergehende Anziehung kann dann (und nur dann) zu einer dauernden werden, wenn die beiden Ströme zu jeder Zeit gleiche Richtung haben, wenn also die Periode der Schwingungen in beiden Komponenten die gleiche ist. Die Anziehung von Molekül zu Molekül wäre damit auf ein Resonanzproblem zurückgeführt. Die Notwendigkeit des Vorhandenseins einer Resonanz für die Anziehung zweier Bindungen würde es mit sich bringen, dass oft schon bei einer mässigen Änderung der Natur der einen der beiden Bindungen eine gegenseitige Anlagerung unmöglich gemacht wird. Es

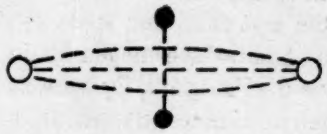
würde dadurch erklärlich, warum die Fähigkeit, Moleküle zu addieren, also Komplexverbindungen, Hydrate usw., zu bilden, bei oft ganz nahestehenden Körpern gänzlich verschieden ausgeprägt ist. So sind z. B. die sich entsprechenden Salze des Kaliums und Natriums einander in ihrem Verhalten im allgemeinen sehr ähnlich; ganz grosse Unterschiede, die der so nahen Verwandschaft der beiden Elemente beinahe zu widersprechen scheinen, treten erst dann auf, wenn es sich um Eigenschaften handelt, die mit dem Additionsvermögen ersichtlich in nahem Zusammenhang stehen, wie die Fähigkeit, Hydrate zu bilden, und vor allem die Löslichkeit bei einigen bestimmten Salzen. Ob übrigens für den Eintritt von Anziehung zwischen zwei Bindungen von vornherein volle Resonanz erforderlich ist oder ob auch zwei ursprünglich um ein weniges verschiedene periodische Schwingungen infolge einer gegenseitigen Einwirkung (etwa nach den Gesetzen der erzwungenen Schwingungen) in zwei ganz genau gleiche mittlere übergehen und dadurch erst indirekt (in zweiter Phase) Veranlassung zu einer Anziehung aufeinander geben können, ob ferner Gleichheit von Oberschwingungen bei diesen Verhältnissen eine wesentliche Rolle spielen könnte, alles dies dürfte als zunächst zu fern liegend erst Gegenstand späterer Betrachtungen sein.

Verallgemeinerte Vorstellung.

Nach dem gegenwärtigen Stande der Atomtheorie müsste die obig erörterte ursprüngliche Vorstellung umgewandelt oder erweitert werden. Darin ist aber wohl kaum eine Schwäche meiner Vorstellungen zu erblicken, da ja hier im Grunde gar keine spezielle Theorie über das Wesen der chemischen Bindung aufgestellt, sondern ganz allgemein die Hypothese vertreten werden soll, dass eine chemische Bindung auf eine zweite chemische Bindung überhaupt eine Wirkung ausübt; es wird dann nur noch über die Art dieser Wirkung die spezielle Annahme gemacht, dass sich die Bindungen parallel zu stellen und dann anzuziehen suchen, wobei auch eine gewisse gegenseitige Übereinstimmung der Bindungen, eine Art Resonanz, mitspricht. Es mag in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass z. B. Faraday die elektromagnetische Induktion direkt suchte, und zwar zunächst sogar auf einem ganz falschen Wege; er spannte parallel zu einem stromdurchflossenen Draht einen zweiten Draht aus und wunderte sich, dass in diesem kein Strom induziert wurde; bekanntlich tritt die Induktion erst bei Änderung des Stromes im ersten Draht auf.

Der neuesten Atomtheorie (Bohr), die man aber wohl noch nicht als eine allgemeine, für alle Arten von Atomen geltende ansehen muss,

könnte übrigens meine Vorstellung vielleicht in gewissem Grade angepasst werden. Das Wesen der chemischen Bindung soll nach dieser Theorie darin bestehen, dass zwei oder mehr Elektronen um die Verbindungslinie der betreffenden verbundenen Atome rotieren, und zwar beim Wasserstoffmolekül z. B. entsprechend der Figur, in der die

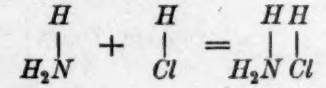


schwarzen Punkte die Atomkerne und die Kreise die Elektronen bedeuten. Es liesse sich nun wohl denken, dass zwei derartige Bindungen bei paralleler Stellung je nach den Abmessungen und sonstigen speziellen Eigenschaften der Elektronenbahnen unter Umständen eine anziehende Wirkung aufeinander ausüben könnten. Jedenfalls würde auch hier wieder, da die Umlaufszeit bei einer bestimmten Atomkombination und bestimmten äusseren Zuständen eine ganz bestimmte wäre, also wieder eine genau bestimmte Periode darstellte, das Auftreten von Resonanzen von ausschlaggebender Bedeutung sein, d. h. für das Zustandekommen einer Anziehung zwischen zwei Bindungen wäre eine gewisse Übereinstimmung dieser periodischen Vorgänge in beiden Bindungen notwendig. Eine Entscheidung über die Zulässigkeit derartiger spezieller Hypothesen ist übrigens auf elementarem Wege wohl überhaupt nicht möglich; das ganze Gebiet dürfte nur den subtilsten mathematischen Untersuchungen zugänglich sein.

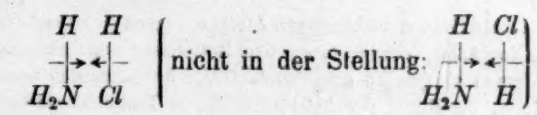
Von allen speziellen physikalischen Theorien, die hier hauptsächlich der ganzen Entwicklung dieser neuen Anschauungen wegen angeführt worden sind, ganz abgesehen wäre also, wie nochmals wiederholt werden möge, die folgende Grundvorstellung gewonnen:

Zwei chemische Bindungen, unter deren jeder gemäss der Vorbemerkung auf S. 129 das zwischen den beiden beteiligten Atomen als Endpunkten gelegene Feld des durch die Absättigung der chemischen Kräfte bewirkten Zustandes zu verstehen ist, suchen sich unter gewissen Voraussetzungen, die vielleicht von einer Übereinstimmung in den beiden Bindungen sich abspielender periodischer Vorgänge, also von einem Zustandekommen von Resonanz abhängen, ähnlich zwei in gleicher Richtung vom Strom durchflossenen Leitern parallel zu stellen und ziehen sich dann in dieser Stellung an; sie vermögen sich also mit anderen Worten parallel aneinander zu lagern. Wenn zwei

derartige aufeinander eingestellte und sich daher aneinanderlagernde Bindungen zwei verschiedenen Molekülen angehören, so ist mit dieser gegenseitigen Anlagerung der Bindungen naturgemäss auch die Vereinigung der beiden Moleküle vollzogen. Das Wesen einer Molekülverbindung aus zwei Komponenten würde also auf Grund dieser Schlußfolgerung darin bestehen, dass zwei ursprünglich ganz selbständige Gebilde (die beiden gesättigten Teilmoleküle) infolge der gegenseitigen Aneinanderlagerung von zwei in ihnen vorkommenden Bindungen zu einem neuen System zusammengetreten sind, das durch die Parallellagerung und Anziehung der Bindungen in sich festen Halt besitzt. Im Falle des Ammoniumchlorides z. B. lagert sich die *H*——*Cl*-Bindung an eine *H*——*N*-Bindung des Ammoniakmoleküls parallel an, entsprechend dem Vorgang:



Dabei wird noch als wahrscheinlich vorausgesetzt, dass die Richtung vom positiven zum negativen Atom in beiden Bindungen denselben Sinn hat, dass also z. B. eine NH_2——*H*-Bindung und eine *H*——*Cl*-Bindung sich in der Stellung:



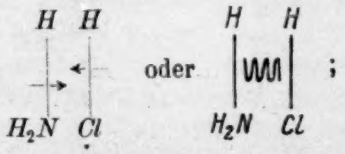
aneinander lagern. Die beiden Bindungen werden natürlich auch nicht gänzlich zusammenfallen, sondern einen bestimmten, etwa durch eine Gegenwirkung sich zu nahe kommender Atome bedingten Abstand wahren.

Einer Verallgemeinerung dieser Anschauungen in dem Sinne, dass sich an eine Bindung auch zwei (oder mehrere) Bindungen anlagern können oder auch dass an mehreren Bindungen eines und desselben Moleküls Anlagerungen erfolgen, dürfte wohl nichts im Wege stehen. Die Polyhydrochloride von organischen Basen, wie sie vor allem von F. Kaufler und E. Kunz[1]) beschrieben worden sind, mögen hier als Beispiel für solche mehrfache Anlagerungen angeführt werden[2]).

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **42**, 385 und 2482 (1909).

[2]) An dieser Stelle möge, um Missverständnisse zu vermeiden, noch besonders hervorgehoben werden, dass über eine Änderung der Lage (also über eine Bewegung) der Massen der Atome hier überhaupt nichts ausgesagt wird. Es werden nur in dem

Als Bezeichnung für den dieser Theorie zugrunde liegenden Vorgang der „Aneinanderlagerung“ von zwei Bindungen könnte vielleicht der Ausdruck „Parallelassoziation“ oder der (der Theorie der Schwingungen entlehnte) Begriff „Koppelung“ dienen. Zum Zwecke der bildlichen Darstellung der „Parallelassoziation“ sollen, wie oben beim Ammoniumchlorid bereits geschehen, die sich anziehend gedachten Bindungen parallel nebeneinander hingezeichnet werden. Die betreffenden Bindungen werden dann allerdings, um die Stelle der Anziehung hervorzuheben und um die Figur übersichtlich zu machen, häufig übermässig lang ausfallen müssen. Man könnte die Anlagerung auch noch durch ein besonderes, die Anziehung ausdrückendes Symbol darstellen, etwa durch Pfeile und ähnliches, z. B.



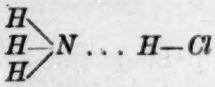
doch ist dies wohl in den meisten Fällen überflüssig.

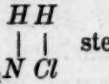
Für die hier gegebene Vorstellung über die Verbindung von Molekülen ist wegen der Annahme einer gegenseitigen Wirkung zwischen

zwischen den zwei betreffenden verbundenen Atomen liegenden massefreien Raum elektrische periodische Vorgänge (Verschiebungen oder Rotationen) angenommen, die gleichsam durch von den Atomen als Quellen ausgehende Kräfte hervorgerufen werden und somit in erster Linie durch die Natur der beteiligten Atome bestimmt sind. Da sich diese Vorgänge zwar zwischen zwei Atomen, aber nicht mehr im Atominnern abspielen, müssen sie auch bereits von den äusseren Bedingungen (Temperatur, Druck) abhängig, also innerhalb gewisser Grenzen veränderlich sein. Damit ist die Möglichkeit gegeben, dass auch bei zwei Bindungen, die verschiedenartigen Molekülen angehören, unter bestimmten äusseren Umständen eine Übereinstimmung (ein synchroner Verlauf) dieser Vorgänge und in der Folge eine Aneinanderlagerung eintreten kann.

Andererseits wird die auftretende Periode auch bei Komplexen, bei denen die eine Komponente die gleiche ist, wie bei den Hydraten oder Ammoniakaten, durchaus nicht als stets gleich angesehen. In obigen Ausführungen (vgl. S. 131) ist bereits die Vorstellung angedeutet, dass zwei sich aneinanderlagernde Bindungen vielleicht nicht von vornherein von ganz gleicher Periode sein müssten, sondern dass die vollständige Gleichheit auch durch eine gegenseitige Beeinflussung erzwungen werden könnte. Unter dieser Voraussetzung wäre nach vollzogener Aneinanderlagerung zwar allerdings die absolute Gleichheit der Periode in beiden Bindungen erreicht, aber die so resultierenden Mittelwerte würden, da sie auch von der Art der zweiten Komponente abhängen, in den einzelnen Fällen differieren. So legt ja auch z. B. das unterschiedliche Verhalten der Ammoniakate bei der thermischen Dissoziation (vgl. die Arbeiten von E. Ephraim in den Ber. d. dtsch. chem. Ges.) eine Verschiedenheit des Zustandes der betreffenden Bindungen nahe.

den Bindungen die Einführung von valenzartigen Kräften (Nebenvalenzen) nicht mehr nötig. Sie unterscheidet sich auch in räumlicher Hinsicht grundsätzlich von der bisherigen Formulierung von Molekülverbindungen, indem hier die eine Komponente, z. B. $H—NH_2$, zu beiden Atomen der zweiten Komponente, z. B. $H—Cl$, in einer gewissen Beziehung steht und umgekehrt, während durch frühere Formeln wie



nur zwei einzelne Atome (ziemlich willkürlich) miteinander in direkten Zusammenhang gebracht wurden. Die neue Formel für das Ammoniumchlorid:  stellt, obwohl aus bis zu einem gewissen Grad selbständigen Teilmolekülen aufgebaut, doch einen viel engeren Zusammenhang zwischen den Atomen des ganzen Komplexes untereinander dar als die Formel ; sie nähert sich in dieser Hinsicht der Formel mit fünfwertigem Stickstoff, ohne deren grossen Nachteil, von den fünf Hauptvalenzen eine als von den andern vier verschieden annehmen zu müssen, zu teilen.

Die Anlagerung von einfachen Bindungen an Doppelbindungen, bzw. die gegenseitige Aneinanderlagerung von Doppelbindungen soll hier zunächst noch nicht behandelt werden; ein Grund für eine Unmöglichkeit, die Anlagerungstheorie auch in dieser Richtung durchzuführen, besteht indessen nicht.

Spezielle Formulierung einfacherer Additionsverbindungen.

Es möge nun an einigen speziellen Beispielen gezeigt werden, wie sich Molekülverbindungen im allgemeinen nach der neuen Theorie darstellen. Einer der häufigsten Fälle von Molekülanlagerung dürfte wohl in der Hydratbildung vorliegen, wie sie bei der Entstehung der kristallwasserhaltigen Verbindungen und wohl noch viel allgemeiner als Zwischenstufe bei dem Vorgang der Auflösung in Wasser angenommen werden muss. Es könnte dabei nach der neuen Theorie die Metallatom-Säurerest-Bindung parallel und in gleichem Sinn (in bezug auf die Richtung vom positiveren zum negativeren Anteil) an eine Wasserstoff-Hydroxyl-Bindung (oder vielleicht besser ausgedrückt: Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung, $H—O$-Bindung) des Wassers ange-

lagert gedacht werden, so dass sich z. B. an Stelle der Formeln $NaCl.2H_2O$ (bei $-10°$ existenzfähig), $NaJ.2H_2O$, $BaCl_2.2H_2O$, $NaOH.H_2O$ folgende Darstellungen ergeben:

$$\begin{array}{l} H—OH \\ Na—Cl \\ H—OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} H—OH \\ Na—J \\ H—OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} HO—HH—OH \\ Cl—Ba—Cl \\ Na—OH \\ H—OH. \end{array}$$

Der bei Betrachtungen über die Löslichkeit der organischen Verbindungen zur allgemeinen Orientierung aufgestellte Satz: ‚Similia similibus solvuntur' dürfte in analoger Weise so gedeutet werden, dass bestimmte Bindungen des gelösten Stoffes sich an die entsprechenden Bindungen des ähnlichen Lösungsmittels anlagern und durch diese Addition Mischung und Lösung herbeiführen. Die Löslichkeit der Alkohole in Wasser würde z. B. durch die Zusammenlagerung der $C—OH$-Bindungen mit den $H—OH$-Bindungen des Wassers bewirkt, z. B. beim Äthylalkohol entsprechend der Formulierung:

$$\begin{array}{l} CH_3—CH_2—OH \\ \qquad\quad H—OH. \end{array}$$

Bei den höheren Alkoholen würde diese Hydratisierung auch eintreten können; aber hier überwiegt wohl eine gegenseitige Anziehung der vielen $C—H$-Bindungen in den Alkylen, so dass die Moleküle durch diese Alkylreste zusammengehalten werden und keine Verteilung im Wasser erfolgt. An die $C—OR$-Bindung der Äther scheint sich die $H—OH$-Bindung des Wassers und die $—C—OH$-Bindung, wenigstens die der mehrwertigen Alkohole, nicht so leicht anzulagern, wie aus der Schwerlöslichkeit des Wassers und der Glykole in Äther hervorgeht. Solche mehr der Physik angehörige Fragen sollen indessen hier nicht weiter erörtert werden, da die Vorstellung der Zusammenlagerung von Bindungen ja vor allem die Betrachtung molekularer (stöchiometrischer), also rein chemischer Vorgänge gestattet.

Für den so leicht stattfindenden Eintritt der Hydrolyse bei Verbindungen von metalloiden Elementen mit negativen Atomen oder Gruppen, z. B. mit Halogenen, würde sich bei Annahme einer intermediären Hydratisierung als Erklärung ergeben, dass eine $H—OH$-Bindung zunächst ebenso wie bei den eigentlichen Salzen an die Zentralatom-Säurerest-Bindung angelagert wird, z. B. beim Phosphortrichlorid an die $>P—Cl$-Bindung, entsprechend der Darstellung:

$$\begin{array}{l} >P—Cl \\ \quad H—OH \end{array},$$

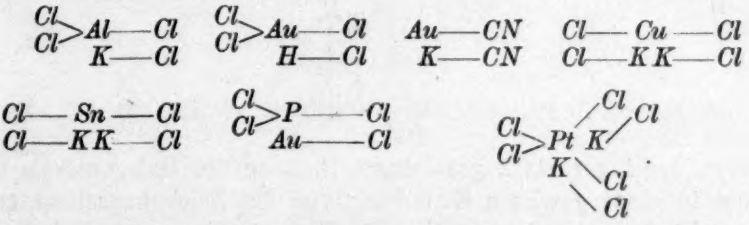
und dass dann die beiden Gruppen *Cl* und *OH* ihren Platz vertauschen:

$$\begin{matrix} >P—Cl \\ H—OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} >P—OH \\ H—Cl \end{matrix}.$$

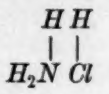
Die Entstehung der Doppel- und Komplexsalze könnte man sich auf eine der Hydratbildung ganz analoge Weise vollzogen denken, nämlich durch parallele Aneinanderlagerung zweier verschiedener Metallatom-Säurerest-Bindungen; so wären z. B. die Verbindungen

$$AlCl_3 . KCl,\ AuCl_3 . HCl,\ Au(CN)_2K,\ CuCl_2 . 2KCl,\ SnCl_2 . 2KCl,\ AuCl . PCl_3,\ PtCl_6K_2,$$

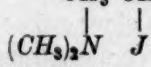
wie folgt zu formulieren:



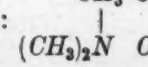
Die organischen Ammoniumverbindungen, vor allem der so wichtige Grenztypus der quaternären Ammoniumsalze, können natürlich aus der bildlichen Darstellung für die Ammoniaksalze leicht durch Ersatz der vier *H*-Atome durch Alkyle hergeleitet werden. Entsprechend der oben gegebenen Auffassung des Ammoniumchlorids als:



würde sich z. B. für das Tetramethylammoniumjodid konsequenterweise folgendes Bild ergeben:



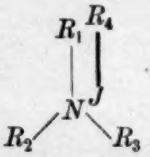
, und ähnlich für die freie Base:



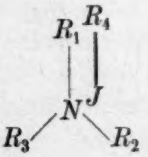
Es wäre somit eine *J*—*C*- bzw. *HO*—*C*-Bindung parallel an eine *N*—*C*-Bindung angelagert, indem dabei in beiden Bindungen das *C*-Atom als der positivere Anteil erscheint. Die quaternären Ammoniumsalze stellen sich also hier als eine Art von Molekülverbindung dar. Damit wäre aber noch kein Grund gegeben, dass der Zusammenhalt des ganzen Komplexes ein geringerer sein müsste als bei Annahme direkter valenzartiger Bindungen. Die besondere Stabilität der quaternären Ammoniumverbindungen könnte vielleicht in zweiter Linie

auch noch durch gegenseitige Anziehungen unter den *C*——*H*-Bindungen der Radikale verursacht sein.

Um für das Zustandekommen der optischen Aktivität bei Ammoniumverbindungen mit vier voneinander verschiedenen Radikalen eine Erklärung zu geben, müsste zunächst noch eine spezielle Hypothese über die räumliche Lagerung der vier Radikale gemacht werden. Die einfachste (aber noch ganz willkürliche) Annahme wäre die, dass die drei Radikale des tertiären Amins in einer Ebene verteilt liegen und das Halogenalkyl sich an eine der *N*——*C*- (oder, was dasselbe bedeutet, *N*——*R*-)Bindungen in einer zur ersten parallelen Ebene anlagert, entsprechend folgender Darstellung:



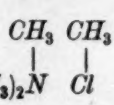
Die in der Figur stark gezeichnete Bindung des Halogenalkyls muss dabei in einer gewissen Entfernung von der Zeichnungsebene genau oberhalb der zugehörigen *N*——R_1-Bindung dieser parallel liegend gedacht werden. Das so konstruierte Modell stellt aber, wie man sofort erkennt, ein räumliches asymmetrisches Gebilde dar. Durch Vertauschung zweier Radikale, z. B. von R_2 und R_3, entsteht das Bild der entsprechenden spiegelbildisomeren (enantiomorphen) Verbindung, nämlich:



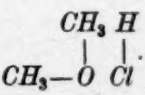
Durch die obige Annahme wäre also die Möglichkeit für das Auftreten von optischer Aktivität gegeben, allerdings auch für das einer grösseren Anzahl Isomerer. Diese Betrachtungen, die wegen der Voraussetzungen über die Lage der vier Radikale noch eine weitere spezielle Hypothese enthalten, sollen aber als zu kompliziert und als zunächst noch über die Grenzen des vorliegenden Themas hinausgehend hier nicht weiter ausgedehnt werden. Bisher sind doch wohl überhaupt alle Ammoniummodelle nach ganz willkürlichen, nur zu dem beabsichtigten Zweck erfundenen Vorstellungen bezüglich der gegenseitigen Lage der Radikale konstruiert worden. Auch alle experimentellen Beweise werden auf diesem Gebiet durch die leichte Austauschbarkeit

der am Stickstoff sitzenden Radikale unsicher. Es ist wohl schon verschiedentlich der Argwohn ausgesprochen worden, dass infolge eines sehr schnellen Überganges der eingeführten Radikale in eine begünstigte Gruppierung die Zahl der Isomeren bei den Ammoniumverbindungen kleiner als der Wirklichkeit entsprechend gefunden wird. Dadurch würde natürlich die einfachste Formel, d. h. die mit fünfwertigem Stickstoff, mehr als berechtigt gestützt.

Im Anschluss an die Ammoniumsalze sei noch darauf hingewiesen, dass die Oxoniumsalze ganz diesen entsprechend aufgefasst werden müssten; aus der Formulierung für das Trimethylammoniumchlorhydrat als:



würde sich für das Chlorhydrat des Methyläthers folgendes Bild herleiten:



Anlagerungstheorie und Aufbau von komplexen Molekülen.

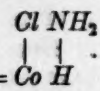
Zu sehr merkwürdigen Folgerungen und zu Vorstellungen, welche wesentlich von der Wernerschen Theorie abweichen, kommt man bei Anwendung der „Anlagerungstheorie" auf die Ammoniakate und Hydrate des dreiwertigen Cobalts und Chroms. Es sollen hier zunächst nur die NH_3-Verbindungen des Cobalts betrachtet werden. Die Formeln der Reihe:

$$Co(NH_3)_3Cl_3 \quad [Co(NH_3)_4Cl_2]Cl \quad [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \quad [Co(NH_3)_6]Cl_3$$

bedeuten nach Werner, dass von der Verbindung mit drei NH_3-Molekülen an der Eintritt je eines weiteren NH_3-Moleküls je ein Cl-Atom dissoziierbar macht und zwar deshalb, weil das Cobaltatom seiner Koordinationszahl sechs entsprechend nur sechs Atome oder Gruppen in der sogenannten inneren Sphäre binden kann, jeder Eintritt eines weiteren NH_3-Moleküls (vom dritten ab) also ein Cl-Atom aus der innern Sphäre verdrängt.

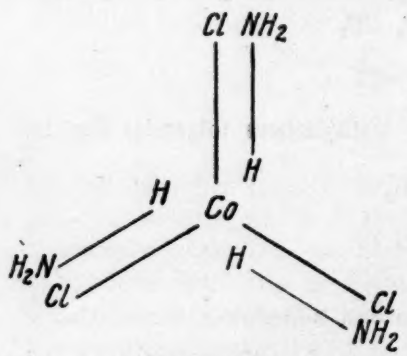
Nach der hier dargelegten Theorie, nach welcher Molekülverbindungen in der Weise entstehen, dass eine bestimmte Bindung zwischen zwei Atomen des ersten Moleküls eine bestimmte Bindung im zweiten Molekül sich parallel zu stellen und in dieser Stellung dann festzu-

halten sucht, müsste in den Cobalt-Ammoniakaten folgende dem Ammoniumchlorid entsprechende Kombination auftreten:



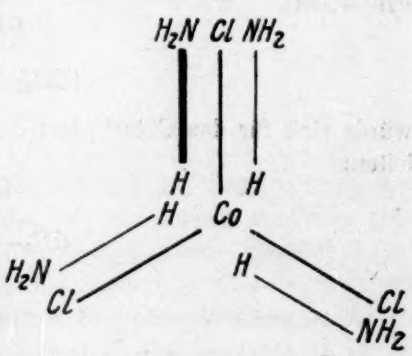
Das ganze Molekül der Ammoniakate würde sich dann unter der Annahme, dass die *Cl*-Atome des $CoCl_3$-Moleküls symmetrisch um das *Co*-Atom verteilt in einer Ebene liegen und die NH_3-Anlagerungen zu beiden Seiten dieser Ebene erfolgen, in folgender Weise darstellen:

I.



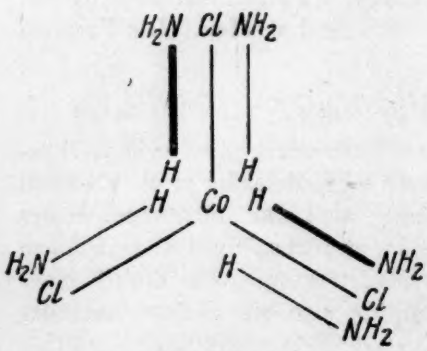
$= Co(NH_3)_3Cl_3$

II.



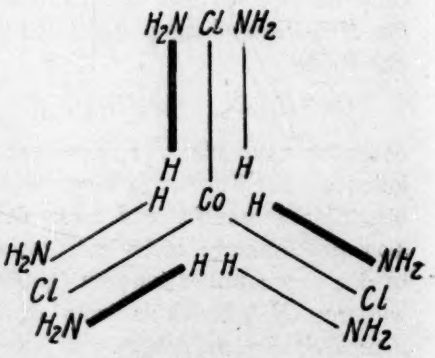
$= [Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

III.



$= [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

IV.



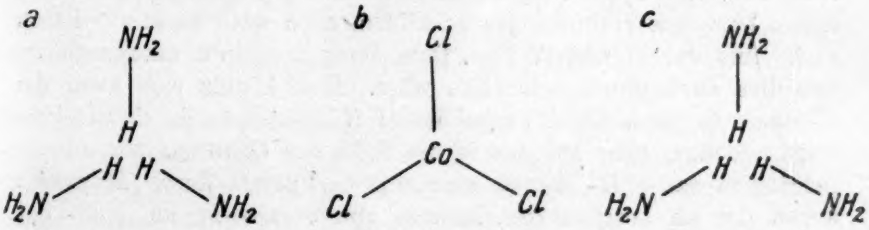
$= [Co(NH_3)_6]Cl_3$

Die nebenstehenden Modelle sind so zu verstehen, dass die schwach gezeichneten H——NH_2-Bindungen gerade unterhalb der zugehörigen

$>Co—Cl$-Bindungen (also unter der Ebene des Papiers gelegen), die stark gezeichneten aber gerade oberhalb der $>Co—Cl$-Bindungen (also über dem Papier) zu denken sind, während das Molekül $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!\!>\!Co—Cl$ selbst in der Zeichnungsebene liegt.

Das Modell der Hexamminverbindung $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ könnte ferner vielleicht auch so dargestellt werden, dass man sich die drei ebenen Teilgebilde

V.



in einem gewissen Abstand der Reihe nach senkrecht übereinander angeordnet denkt.

Wie der Vergleich mit den beigefügten Wernerschen Koordinationsformeln zeigt, wird ein *Cl*-Atom in den Modellen immer dann ionisierbar, wenn sich an die betreffende $>Co—Cl$-Bindung zwei NH_3-Moleküle angelagert haben. Die Ionisierbarkeit einer Metallatom-Säurerest-Bindung kann also (im Falle der Komplexverbindungen des dreiwertigen Cobalts) an der Flankierung durch zwei angelagerte neutrale Moleküle erkannt werden. Diese doppelseitige Anlagerung wäre also die notwendige und hinreichende Bedingung für die Dissoziierbarkeit einer Bindung und die Begriffe innere und äussere Sphäre würden entbehrlich. Das Oktaedermodell, das in der Systematik so viel leistet, dessen geometrische Bedeutung aber nur sehr schwer in anschaulicher Weise ausgelegt werden könnte, da es bindungsfähige Atome und neutrale Moleküle ganz auf eine Stufe stellt, wäre durch obige Modelle, die sämtliche Atome und Gruppen des ganzen Komplexes, nicht nur die der inneren Sphäre enthalten, ersetzt. Das, was den eigentlichen, naturwissenschaftlich wohl wichtigsten Kern der Wernerschen Theorie ausmacht, nämlich die Aufstellung einer Maximalzahl für die addierbaren Moleküle (in diesem Falle die Zahl sechs), kehrt auch bei obigen Modellbildern wieder. Auch hier kann diese Maximal- oder Koordinationszahl geometrisch gedeutet werden. An

dem Modell IV oder an der Darstellung V für das koordinativ gesättigte Hexamminsalz $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ sieht man, dass direkt oberhalb und unterhalb des dreiwertigen Cobaltatoms je drei *H*-Atome (im ganzen also bei diesem Grenzfalle ebenfalls sechs) ihren Platz haben. Dieser Umstand, dass sich also zu beiden Seiten des *Co*-Atoms mehrere *H*-Atome zusammendrängen müssen, lässt auch die Erklärung für eine Tatsache leicht erscheinen, die auf andere Weise nicht gut gedeutet werden könnte. Nach einer Arbeit von L. Tschugaeff[1]) sind nämlich tertiäre Amine mit Ausnahme des Pyridins (also solche mit drei Radikalen, vom Typus NR_3) im allgemeinen nicht befähigt, mit Metallsalzen komplexe Verbindungen zu bilden, auch wenn sie starke Basen sind. Aus der Formel IV bzw. Darstellung V erkennt man sogleich, daß dies auch unwahrscheinlich wäre. Man könnte sich zwar die *H*-Atome der dem Chlor benachbarten NH_2-Gruppen durch Radikale ersetzt denken, aber bei den in der Nähe des *Co*-Atoms zusammengedrängten sechs *H*-Atomen erscheint der Ersatz durch Alkylreste wegen des zu beschränkten Raumes von vornherein als nicht gut möglich.

Was die Isomerieverhältnisse betrifft, so ergibt die neue Formulierung, die ja von vorwiegend räumlichen Vorstellungen ausgeht, ein reiches Feld für Betrachtungen über die Kombination und Anordnung der einzelnen Teilmoleküle der Komplexe. So viel man bis jetzt sehen kann, vermag sie die bereits aufgefundenen Isomeriefälle meistens in einer sehr anschaulichen Form wiederzugeben. Allerdings scheint die Auswahl an Kombinationen in manchen Fällen noch größer zu sein als bei der Wernerschen Theorie; aber bei einer eingehenden Beschäftigung mit diesem umfangreichen Gebiet dürften sich doch wohl einzelne der Kombinationen als unwahrscheinlich erweisen, womit ihre Zahl von selbst wieder eingeschränkt würde. Auch bei der Wernerschen Theorie scheint die Frage nach der Zahl der Isomeren durchaus noch nicht erschöpfend aufgeklärt.

Die neue Anlagerungstheorie vermag übrigens nicht nur Bilder für die Strukturisomeren und die geometrischen Isomeren wiederzugeben, sondern auch für die Spiegelbildisomer, d. h. für die optisch-aktiven *Co*-Verbindungen, und zwar sogar in besonders einfacher Weise.

Als Beispiel möge hier der allgemeinste und übersichtlichste Fall, nämlich das durch Anlagerung von drei Äthylendiamin-Molekülen ko-

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **40**, 173 (1907).

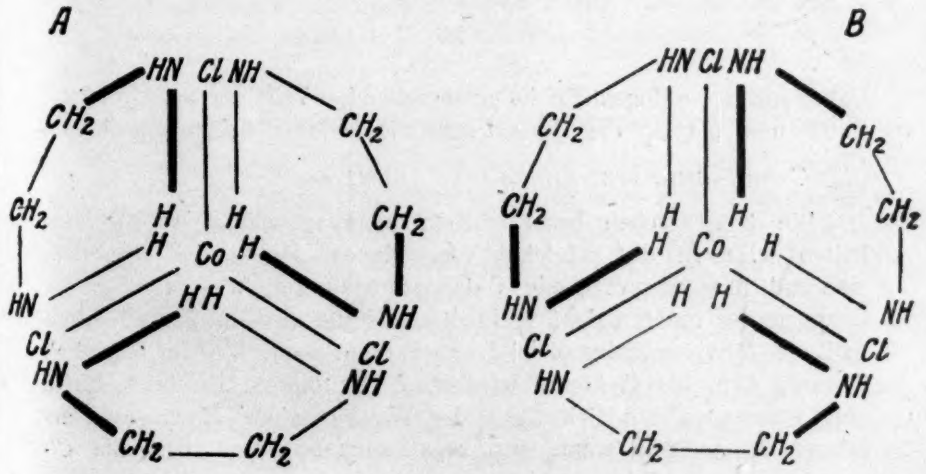
ordinativ gesättigte Cobaltichlorid $[Co(NH_2-CH_2-CH_2-NH_2)_3]Cl_3$ dienen, das nach Werner in den folgenden beiden enantiomorphen Formen existiert:

$$en = NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2 .$$

Um das der neuen Formulierung entsprechende Modell zu gewinnen, muss man wieder den neuen Ammoniumsalztypus, also ein System konstruieren, in dem an eine $>Co-Cl$-Bindung (in diesem Falle zu beiden Seiten) eine $H-NH$-Bindung angelagert ist:

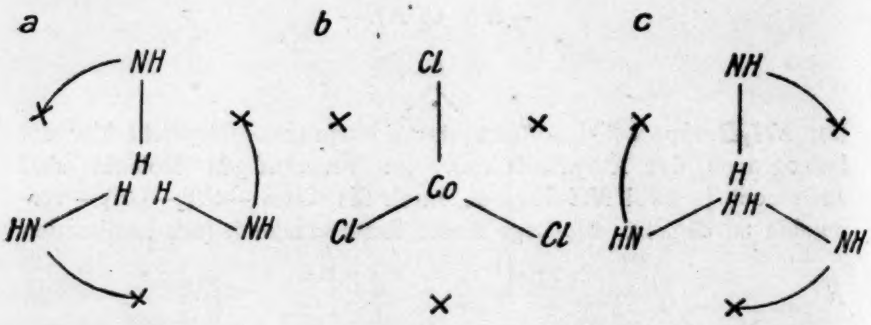
$$\begin{array}{c} -HN\ Cl\ NH- \\ |\ \ |\ \ | \\ H\ Co\ H. \\ \diagup\ \ \diagdown \end{array}$$

Der NH_2-Gruppe bei den Ammoniakverbindungen entspricht hier die Iminogruppe des Äthylendiamins. Im vollständigen Molekül sind dann noch je zwei NH-Gruppen durch die Kette $-CH_2-CH_2-$ verbunden zu denken. Die Lage dieser Kette erscheint (aus bestimmten



räumlichen Gründen) dann als die regelmässigste und wahrscheinlichste, wenn sie von einer *NH*-Gruppe auf der einen Seite der $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>Co-Cl$-Ebene zu einer auf der andern Seite gelegenen und zu einem andern *Cl*-Atom gehörigen *NH*-Gruppe führt. Es ergeben sich dadurch sofort zwei spiegelbildisomere Komplexe, die nicht miteinander zur Deckung gebracht werden können und in deren jedem die drei Äthylendiaminmoleküle unter sich ganz gleichartig angeordnet sind. Oben gegebene, in engstem Zusammenhang mit der Fig. IV von S. 140 stehende Darstellung der beiden Enantiomorphen möge dies veranschaulichen. Die stark bzw. schwach gezeichneten Linien bedeuten auch hier wieder die über bzw. unter der Zeichnungsebene liegenden Bindungen.

Der Darstellung V von S. 141 entsprechend könnte jedes der beiden Isomeren auch noch in der Form der drei senkrecht übereinander angeordneten Teilgebilde abgebildet werden, das Isomere A also z. B. wie folgt:



Dabei sollen die Bogenteile die entsprechenden Teile der $-CH_2-CH_2$-Kette und die × die Durchbruchstellen dieser Ketten durch die $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>Co-Cl$-Ebene bezeichnen.

Die beiden oben beschriebenen enantiomorphen Modelle enthalten alle in dem Molekül vorhandenen Atome und Gruppen, während das entsprechende Oktaedermodell von Werner nur die Gruppen der inneren Sphäre, in diesem Falle also nur das *Co*-Atom und die Äthylendiaminmoleküle, aber nicht mehr die der äusseren Sphäre, d. h. die *Cl*-Atome wiedergibt. In diesem Umstand dürfte eine ausgesprochene Schwäche der Wernerschen Theorie zu erblicken sein. Denn wenn man sogar auch annähme, dass die *Cl*-

Atome abdissoziiert sind (was bei der festen Substanz und in konzentrierterer Lösung nicht einmal angenommen werden darf), so würden an ihre Stelle doch die positiven Ladungen getreten sein, die an dem komplexen Ion (also an dem Oktaedermodell von Werner) haften und jedenfalls irgendeine bestimmte räumliche Stellung auf diesem einnehmen müssen. Da die Zahl der *Cl*-Atome oder der sie ersetzenden positiven Ladungen drei ist, können sie auf einem Oktaeder sicher nicht in symmetrischer Weise verteilt werden. Das Anbringen der *Cl*-Atome oder der positiven Ladungen, die unbedingt zu dem komplexen Rest gehören, würde also jedenfalls die Symmetrie dieses schon asymmetrischen Modells noch weiter (je nach ihrer Stellung in verschiedener Weise) erniedrigen. Die Zahl der möglichen Isomeriefälle würde daher bedeutend erhöht, während man aus dem nach der Anlagerungstheorie aufgebauten Modell, das das gesamte Molekül darstellt (man könnte sich hier im Falle der Dissoziation die *Cl*-Atome durch die positiven Ladungen ersetzt denken), nur die beiden wirklich existierenden Enantiomorphen herauslesen kann. Diese eindeutige Wiedergabe des tatsächlichen Verhaltens dürfte vielleicht einen wesentlichen Vorzug vor dem „unvollständigen" Oktaedermodell bedeuten. Es ist zu berücksichtigen, dass auch in der organischen Chemie stets nur das ganze asymmetrische Molekül mit allen seinen Teilen betrachtet wird.

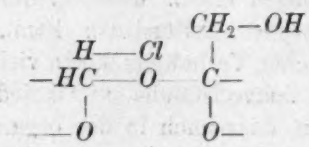
Für andere Gruppen von komplexen Molekülen, z. B. für die Anlagerungsverbindungen des zweiwertigen und vierwertigen Platins, können auf ähnliche Weise anschauliche Modelle konstruiert werden. Da indessen die Verhältnisse in diesen Fällen komplizierter sind, soll hier von einem derartigen Versuch abgesehen werden.

Anlagerungstheorie und gegenseitige Beeinflussung von Molekülen.

Ein besonders grosses Feld für weitere Hypothesen würde sich auf Grund der neuen Vorstellungen naturgemäss auch sonst immer da ergeben, wo es sich um Anlagerung von Molekülen bzw. um eine Wirkung von Molekül auf Molekül handelt. Vor allem wären hier die katalytischen Prozesse in Betracht zu ziehen.

Zu der eigentümlichen Beziehung zwischen der Säurekonzentration und der Reaktionsbeschleunigung bei der Zuckerinversion wäre z. B. folgendes zu bemerken. Diese Hydrolyse wird allgemein als eine Wirkung der Wasserstoffionen aufgefasst. Da nun aber bekanntlich bei Erhöhung der Konzentration der Säure die beschleunigende Wir-

kung viel schneller zunimmt als der Zunahme der Wasserstoffionen entspricht, wird weiterhin angenommen, dass von gewissen Konzentrationen an auch die negativen Ionen des Säurerestes eine beschleunigende Wirkung ausüben sollten. Eine solche Gleichstellung der Wirkung der beiden gerade entgegengesetzten Ionenarten hat jedoch sicherlich etwas Unbefriedigendes. Vielleicht genügt die Annahme, dass das Wirksame in der Anwesenheit stark dissoziationsfähiger Moleküle überhaupt zu suchen ist, gleichviel wie weit diese infolge der Verdünnung tatsächlich in die Ionen gespalten sind. Die Dissoziationsfähigkeit eines Moleküls geht aber nach den obigen Ausführungen über Komplexsalze parallel mit der Fähigkeit, andere Moleküle an die betreffende Bindung anzulagern. Es wäre daher eine intermediäre Anlagerung der stark dissoziationsfähigen und daher auch stark additionsfähigen Säure an die azetalartige Bindung im Zuckermolekül wohl denkbar, bei Annahme von *HCl* also die Gruppierung:



Wie sich nun bei der Betrachtung der Ammoniakate des Cobalts ergeben hat, dass eine Metallatom-Säurerest-Bindung ($>Co—Cl$-Bindung) durch parallele Anlagerung von gesättigten Molekülen (NH_3, Aminen) derart in ihrem Charakter geändert werden kann, dass sie zur Spaltung in die Ionen befähigt wird, so könnte hier die azetalartige Bindung durch die intermediäre Anlagerung der $H—Cl$-Bindung in ähnlicher Weise so stark modifiziert worden sein, dass ihre Affinität geschwächt ist und sie dadurch der Hydrolyse leichter zugänglich gemacht wird.

Derartige Betrachtungen, wie die eben dargelegte, dürften nun bei der Ausdehnung auf die komplizierten spezifischen Fermente der physiologischen Chemie, die Enzyme, besonders aussichtsreich sein. Denn da bei der Anlagerung Resonanzerscheinungen eine Hauptrolle spielen würden, so wäre die streng spezifische Einstellung von Substrat und Katalysator aufeinander im allgemeinen von vornherein leicht einzusehen. Man könnte sich z. B. bei Zugrundelegung eines proteolytischen Vorganges denken, dass eine Amidbindung des Eiweissmoleküls $—CO—NH—$ durch parallele Anlagerung einer spezifischen alkoholartigen, esterartigen oder auch einer anderen amidartigen Bin-

dung (also etwa $>CR—OH$ oder $—CO—OR$ oder $—CO—NHR$) des Enzyms in einen Zustand gebracht wird, der sie zur Hydrolyse fähig macht. Dargestellt würde eine solche Zusammenlagerung etwa durch das System

$$\begin{array}{l} —NH\ OH \\ \quad|\quad\ | \\ —CO\ CR= \end{array}$$

In den beiden komplizierten Molekülen hängt nun aber doch jedenfalls der Zustand der beiden aufeinander eingestellten Bindungen aufs engste mit der Konstitution der betreffenden Moleküle zusammen. Eine kleine Änderung, die in dem einen der beiden Moleküle, z. B. in dem Enzym, vorgenommen würde, hätte also zur Folge, dass eine, wenn auch noch so geringe, Zustandsänderung auch in der ihm angehörigen spezifischen Bindung einträte. Die Resonanz zwischen den spezifischen Bindungen des ersten und zweiten Moleküls würde gestört; es käme keine Anziehung der Bindungen und damit überhaupt keine Wirkung von Molekül auf Molekül zustande. Die Annahme, dass zwischen zwei bestimmten Bindungen der beiden Moleküle eine Beziehung besteht, dürfte also vermöge der daraus folgenden Vorstellung des leichten Eintrittes einer Verstimmung die feine Einstellung von Enzym auf Substrat wohl anschaulicher erscheinen lassen als die Annahme nur valenzartiger Kräfte, welche als dem Potentialbegriff nahe verwandt, Unstetigkeiten und sprunghafte Änderungen im Verhalten nur schwieriger erklären könnten.

Zusammenfassung.

Nun möge noch einmal der eigentliche Zweck und Inhalt dieser Ausführungen genauer hervorgehoben werden. Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, führt die dargelegte Theorie zu neuen räumlichen Vorstellungen und damit zu einem weiten Feld für Spekulationen. Zu den bisherigen stereochemischen Theorien, der vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, von den cis-trans-Isomeren usw., käme hier noch eine weitere allgemeine räumliche Hypothese hinzu, welche sich mit der gegenseitigen Orientierung zweier chemischer Bindungen und damit auch mit der gegenseitigen Lage der vier die Endpunkte derselben darstellenden Atome befasst. Es dürfte daher vielleicht doch der Mühe wert sein, den physikalischen Kern der Theorie, nämlich die Vorstellung, dass zwei chemische Bindungen, ohne dass dabei Zersplitterung von Valenzen oder Teilung in Haupt- und Nebenvalenzen angenommen werden muß, auf Grund einer Art Resonanzwirkung eine parallele

Anlagerung veranlassende Anziehung aufeinander ausüben, auf seine Haltbarkeit zu untersuchen bzw. zu diesem Zweck die Theorie durch eine Veröffentlichung berufener Seite zur Kenntnis zu bringen. Vielleicht liegt hier eine Hypothese vor, die doch später einmal aufgetreten wäre und die eben hinsichtlich einer eventuellen wissenschaftlichen Begründung geprüft werden muss; vielleicht wäre sie bereits aufgetreten und auch schon eine Entscheidung über ihre Brauchbarkeit gefallen, wenn dem Physiker der Begriff der Molekülverbindung mehr vertraut wäre und für den Chemiker die Anwendung derartiger physikalischer Vorstellungen nicht so fern läge.

Halle a. S., 27. Juni 1919.

Die Oberflächenspannung schwingender Flüssigkeitsstrahlen, untersucht an Wasser und wässerigen Salzlösungen.

Von

Dr. H. Stocker.

[Bearbeitet nach der gleichnamigen Dissertation Freiburg 1914[1]].

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 9. 19.)

I. Methode[2]).

Lässt man unter passendem Druck einen Flüssigkeitsstrahl aus einer Ausflussöffnung von elliptischem Querschnitt austreten, so erfährt die Oberfläche des Strahles periodische Gestaltsänderungen, die sich als Schwingungen darstellen lassen, welche die Oberfläche unter dem Einflusse der Oberflächenspannung um eine kreiszylindrische Gleichgewichtslage ausführt. Die Oberfläche eines solchen Strahles ist symmetrisch zu zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen S_1 und S_2, welche durch die Achse des Strahles und die grosse bzw. kleine Achse der elliptischen Ausflussöffnung bestimmt sind. Die Schnittfiguren der Oberfläche des Strahles mit diesen Ebenen S_1 und S_2 sind Wellenlinien mit Knoten und Bäuchen von der in Fig. 1a und 1b dargestellten Form. Die Querschnitte 1, 2 ... des Strahles sind von elliptischer Form und die Exzentrizität dieser Ellipsen nimmt mit wachsender Entfernung von der Ausflussöffnung allmählich ab, weil die Schwingungen der Oberfläche um die kreiszylindrische Gleichgewichtslage infolge der inneren Reibung der den Strahl bildenden Flüssigkeit gedämpft sind.

---

[1]) Vorläufiges Referat in Ztschr. für Elektrochem. 1916, S. 5—6 von Prof. G. Meyer.

[2]) Lord Rayleigh, Proc. Rox. Soc. XXIX, 71 (1879). — Pedersen, Phil. Trans. A. 207, 341 (1907). — Bohr, Phil. Trans. A. 209, 281 (1909).

Gemessen wurde an den Strahlen die Wellenlänge, d. h. der Abstand zweier aufeinanderfolgender Knoten bzw. Bäuche, die Ausflussgeschwindigkeit, die Durchmesser $2 \cdot r_{max}$ und $2 \cdot r_{min}$ des Strahles an den

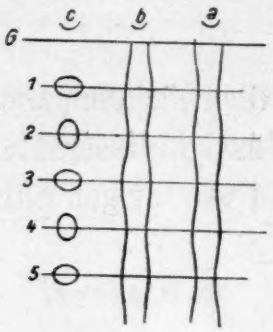


Fig. 1

Bäuchen und Knoten in einer der Symmetrieebenen S_1 und S_2 und die Dichte der den Strahl bildenden Flüssigkeit. Aus diesen Daten lässt sich die Oberflächenspannung der Flüssigkeit berechnen[1].

II. Apparatur[2].

1. Erzeugung der schwingenden Strahlen.

Die Ausflussöffnungen wurden durch Anschmelzen eines kurzen Stückes einer Thermometerkapillaren von elliptischem inneren Querschnitt an eine weitere Glasröhre hergestellt. Die genaue Elliptizität des Endquerschnittes der Ausflussöffnung wurde an einer Mikrophotographie derselben geprüft. Indessen bietet die genaue Elliptizität des Endquerschnittes noch keine Gewähr für die Berechtigung der Anwendung der theoretisch abgeleiteten Formeln für die Oberflächenform von Flüssigkeitsstrahlen. Bei den meisten Ausflussöffnungen liess sich mit Hilfe des im folgenden Abschnitt beschriebenen neuen optischen Verfahrens der Wellenlängenmessung eine Drehung der Symmetrieebenen des Strahles um seine Achse mit wachsender Entfernung von der Ausflussöffnung nachweisen[3], eine Erscheinung, welche in früheren

[1] Lord Rayleigh, loc. cit. S. 94. — Bohr, loc. cit. S. 297.
[2] Einzelheiten und Theorie der Apparatur s. Diss. S. 10—30.
[3] S. S. 157 Anm.

Arbeiten nicht beachtet wurde. Sie ist zu erklären durch die Einströmungsverhältnisse der Flüssigkeit aus dem weiteren Glasrohr in die angeschmolzene Kapillare, aus der Art der Einschmelzstelle. Aus einer grossen Anzahl von Ausflussöffnungen wurden zwei gefunden, welche fehlerfreie Strahlen lieferten. Für die theoretische Behandlung ist die Entstehung des Strahles gleichgültig, wenn nur der untersuchte Strahlteil innerhalb der unvermeidlichen Messfehler eine Oberfläche besitzt, welche symmetrisch zu zwei aufeinander senkrechten Ebenen

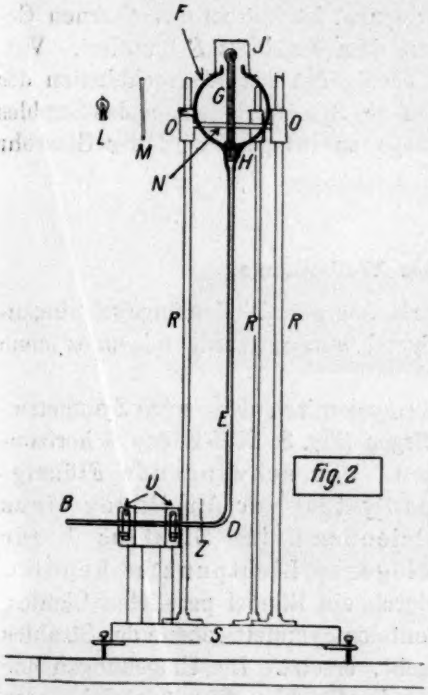


Fig. 2

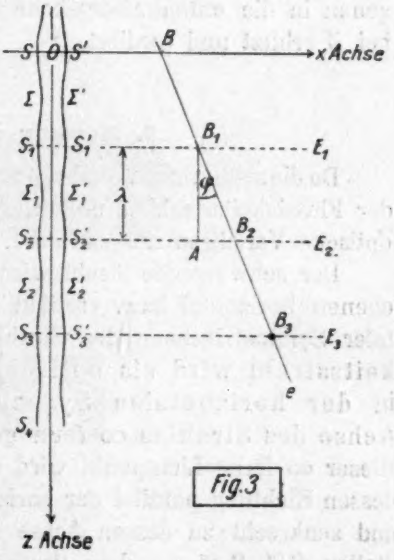


Fig. 3

ist und durch eine nach Zylinderfunktionen zweiter Art fortschreitende Reihe dargestellt wird.

Die Dimensionen der benutzten Ausflussöffnungen waren:

Nr.	Grösster Durchmesser	Kleinster Durchmesser
1	0·07054 cm	0·0384 cm
2	0·0402 „	0·0194 „

Bei allen Messungen an Salzlösungen und den zugehörigen Messungen an Wasser wurde Ausflussöffnung 1 benutzt. Die Ausflussöffnung 2 diente zur Gewinnung eines Vergleichswertes für Wasser.

Die Druckhöhe, bei welcher sich die Schwingungen der Strahlen am besten ausbildeten, betrug 1—1·30 m Wasser. Fig. 2 zeigt die Einrichtung zur Erzeugung dieser Druckhöhen. Die Flüssigkeit fliesst aus dem kugelförmigen Druckgefäss F durch die Glasröhre EDZ zur Ausflussöffnung B. Die Glasteile $FEDZB$ sind fest miteinander verschmolzen. Bei H kann der Abfluss durch den Glasstöpsel G unterbrochen werden. Der ganze Glasapparat ist mittels des eisernen Gestelles RO und des Halters U auf dem Fussbrett S montiert. Verstellen der Fussschrauben von S ermöglicht das Wagrechtstellen des zu untersuchenden Strahlteiles. Um die Symmetrieebenen des Strahles genau in die unten angegebene Lage zu bringen, wird das Glasrohr bei Z erhitzt und tordiert.

2. Messung der Wellenlänge.

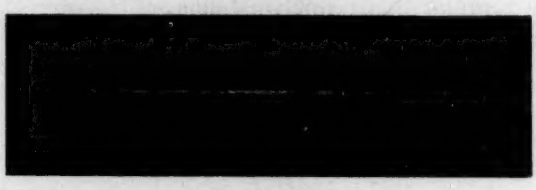
Da die seitherigen Verfahren zur Messung der Wellenlänge schwingender Flüssigkeitsstrahlen unbefriedigend waren, wurde folgendes neue optische Verfahren ausgearbeitet.

Der schwingende Strahl wird so orientiert, dass seine Symmetrieebenen horizontal bzw. vertikal liegen (Fig. 3, XZ-Ebene = horizontaler Symmetrieebene des Strahles). Der schwingende Flüssigkeitsstrahl wird als optisches System zur Abbildung eines in der horizontalen Symmetrieebene des Strahles $\perp$ zur Achse des Strahles ∞ fern gelegenen Lichtpunktes benutzt. Dieser ∞ ferne Lichtpunkt wird durch ein Bündel parallelen Lichtes, dessen Richtung parallel der horizontalen Symmetrieebene des Strahles und senkrecht zu dessen Achse geht, ersetzt. Die Umgebungen der Stellen SS', S_1S_1', ... des schwingenden Strahles (Fig. 3), welche vom abzubildenden Lichtpunkt aus gesehen die Knotenstellen des Strahles sind, bilden den Lichtpunkt stigmatisch durch eine horizontale Brennlinie innerhalb des Strahles und eine reelle vertikale Brennlinie ausserhalb des Strahles ab. Von den vertikalen Brennlinien B_1, B_2 ... lehrt eine theoretische Betrachtung[1]), dass sie in den Ebenen E_1E_2 ... liegen, die durch die grössten Durchmesser SS', S_1S_1' ... senkrecht zur Strahlachse liegen. Der Abstand zweier solcher Ebenen ist gleich der als

[1]) Diss. S. 14—19.

Wellenlänge λ definierten Grösse. Infolge der inneren Reibung der den Strahl bildenden Flüssigkeit wird das Profil des Strahles mit wachsender Entfernung von der Ausflussöffnung flacher und damit nimmt der Abstand der Brennlinien $B_1, B_2 \ldots$ vom Strahle mit wachsender Entfernung von der Ausflussöffnung zu. Bezeichnet man den Abstand

Photogramme von Brennlinien.



Ausflussöffnung Nr. 1.

Ausflussöffnung Nr. 1.

Ausflussöffnung Nr. 2.

$B_1 B_2$ mit l, den Neigungswinkel $\overline{B_1 B_2}$ gegen die Achse des Strahles mit φ, so ist

$$\lambda = l \cdot \cos \varphi.$$

Das heisst die Wellenlänge lässt sich berechnen aus dem Abstand l zweier aufeinander folgender vertikaler Brennlinien und der Neigungswinkel der Ebene dieser Brennlinien gegen die Achse des schwingenden Strahles.

Der Versuch ergab, dass die 3.—8. Brennlinie von der Ausflussöffnung an gerechnet in derselben Ebene (derselbe Wert von φ) scharf erscheinen.

Zur Messung von l und φ dienten folgende Apparate:

a) Herstellung des parallelen Lichtes (vgl. Fig. 4).

N = Nernstprojektionslampe mit vertikalem Faden.
L = photographisches Objektiv.
Bl = Kreisblende von $^1/_2$ mm Durchmesser im Brennpunkt von
O = zweiteiliges Fernrohrobjektiv von 5 cm freier Öffnung und 42·5 cm Brennweite.
S = horizontaler Spalt von verstellbarer Breite.
M = Momentverschluss.

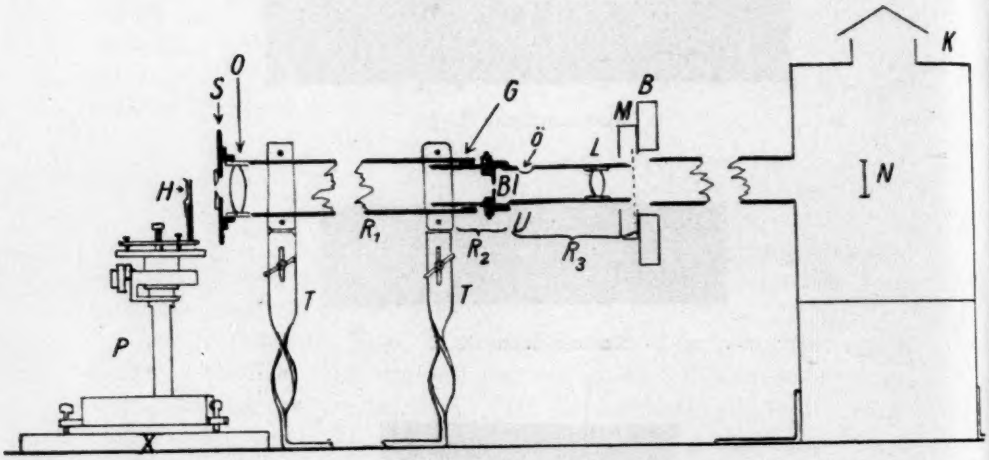


Fig. 4

b) Messung von l und φ.

Zur Messung von l wurden die vertikalen Brennlinien photographisch fixiert. Zu diesem Zwecke wurde bei verdunkeltem Zimmer eine photographische Platte in der gegen die Achse des Strahles unter dem Winkel φ geneigten Ebene aufgestellt, so dass die 3.—8. Brennlinie scharf erschienen; und die Platte durch Momentbeleuchtuug des Strahles mittels der unter a) beschriebenen Apparatur belichtet.

Die photographische Platte wurde dabei auf dem in Fig. 5, *a*, *b*, *c* dargestellten Apparat befestigt. Der Aufbau des Apparates ist aus Fig. 5 zu ersehen. Der dunkel gezeichnete Teil ist auf dem konischen Schliff *c* mittels der Schraube ohne Ende G drehbar. Die Drehung wird bei T auf 0·02° genau abgelesen.

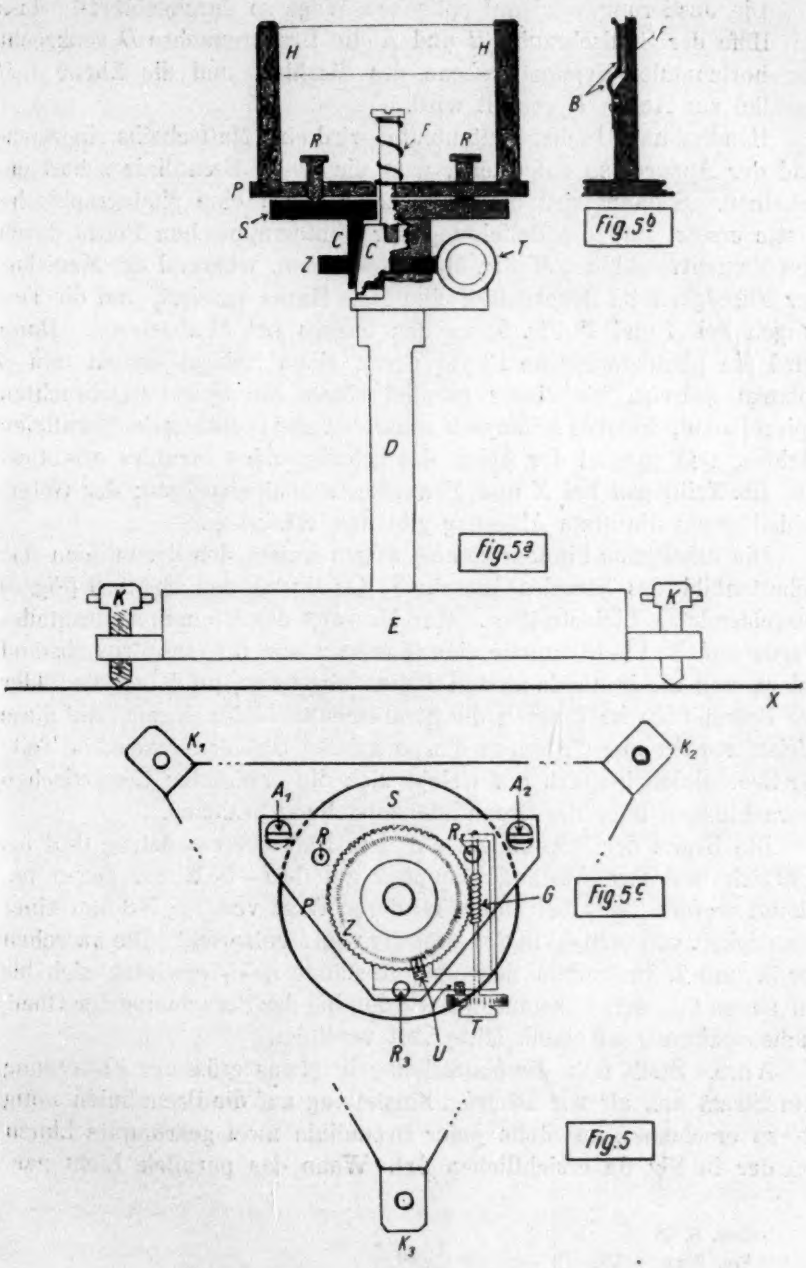


Fig. 5b

Fig. 5a

Fig. 5c

Fig. 5

Die Justierung wird auf optischen Wege so durchgeführt[1]), dass mit Hilfe der Stellschraube R und K die Drehungsachse D senkrecht zur horizontalen Symmetrieebene des Strahles, und die Ebene HH parallel zur Achse D gestellt wird.

Handhabung: In den Plattenhalter wird eine Mattscheibe eingesetzt und der Apparat so aufgestellt, dass die 3.—8. Brennlinie scharf erscheinen. Sodann wird die Mattscheibe durch eine photographische Platte ersetzt und die Belichtung der photographischen Platte durch den Momentverschluss M (Fig. 4) vorgenommen, während der Meniskus der Flüssigkeit im Druckgefäss eine feste Marke passiert, und die Teilungen bei Z und T (Fig. 5) an den Indizes bei U abgelesen. Dann wird die photographische Platte durch einen Spiegel ersetzt und Z solange gedreht, bis dieser parallel einem am Spalt angebrachten Spiegel steht, welcher seinerseits senkrecht zur Richtung des parallelen Lichtes, also parallel der Achse des schwingenden Strahles orientiert ist. Die Teilungen bei Z und T werden erneut abgelesen; der Unterschied gegen die erste Ablesung gibt den Winkel φ.

Die erhaltenen Photogramme[2]) zeigen ausser den Brennlinien das Schattenbild des Strahles innerhalb des durch den Spalt S (Fig. 4) ausgeblendeten Lichtstreifens. Zur Messung des Brennlinienabstandes wurde auf die Photogramme eine Glasskala von 0,1 mm Strichabstand gelegt, und die Abstände an den Stellen abgelesen, an denen die Bilder der Brennlinien im Inneren des Strahlschattenbildes liegen. Auf diese Weise wurden nur die durch die paraxialen Strahlen erzeugten Teile der Brennlinien benutzt, auf welche sich die erwähnten theoretischen Betrachtungen über die Brennlinienentstehung beziehen.

Die Breite der Brennlinien auf dem Photogramm betrug 0·01 bis 0·02 mm und ihre Abstände konnten auf 0·01—0·02 mm genau bestimmt werden, was bei einem mittleren Wert von $l = 5{\cdot}8$ mm einer Genauigkeit von 0·26 % in der Messung von l entspricht. Die zwischen der 3. und 7. Brennlinie liegenden Abstände $l_4 - l_7$ erwiesen sich bis auf einige $^1/_{100}$ mm konstant und wurden bei der Berechnung der Oberflächenspannung zu einem Mittelwert vereinigt.

Anm.: Stellt man die Mattscheibe in etwas grösserer Entfernung vom Strahl auf, als zur scharfen Einstellung auf die Brennlinien nötig ist, so erscheinen an Stelle jeder Brennlinie zwei gekrümmte Linien von der in Fig. 6a ersichtlichen Art. Wenn das parallele Licht par-

[1]) Diss. S. 25.
[2]) Vgl. Figur S. 153.

allel der horizontalen Symmetrieebene des Strahles einfällt, so liegen die Punkte $V_1 V_1'$ usw. alle symmetrisch zum Schattenbild des Strahles: Kriterium für die richtige Stellung des Strahles zur Richtung des Lichtes. Ferner: Dreht sich die Symmetrieebene mit der Entfernung von der Ausflussöffnung um die Achse des Strahles (vgl. S. 151), so entstehen Bilder, wie Fig. 6b zeigt. Auf diese Weise wurde die Brauchbarkeit der Ausflussöffnungen geprüft (vgl. S. 151).

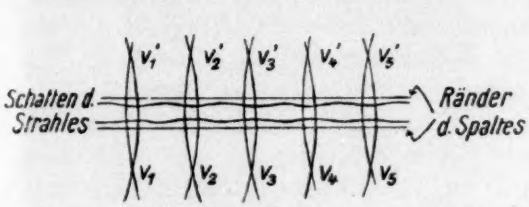


Fig. 6a

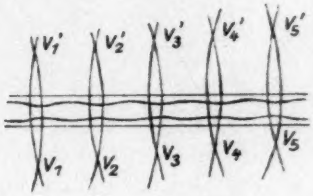


Fig. 6b

3. Bestimmung des mittleren Radius a und der Amplitude $\frac{b}{a}$ des Strahles.

Die grössten und kleinsten Durchmesser $2 \cdot r_{ma}$ und $2 \cdot r_{mi}$ des schwingenden Strahles wurden auf dem ganzen 5 cm langen beleuchteten Teil des Strahles direkt am Strahle mit Mikroskop und Okularmikrometer ($1^p = 0{\cdot}002516$ cm) gemessen. Die Messung des Strahldurchmessers an dem Schattenbild der Photogramme ergibt infolge der unscharfen Konturen ungenaue Werte. Die Genauigkeit der Messung betrug 0·25 partes. Aus $2 \cdot r_{ma}$ und $2 \cdot r_{mi}$ folgen der mittlere Radius a und die Amplitude $\frac{b}{a}$ nach Bohr durch die Gleichungen

$$\frac{a}{b} = \frac{r_{ma} - r_{mi}}{r_{ma} + r_{mi}}$$

$$a = \frac{1}{2}(r_{ma} + r_{mi})\left[1 - \frac{1}{6}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right].$$

Bei der Bildung von $(r_{ma} + r_{mi})$ wurde für r_{mi} das Mittel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Werten genommen und für r_{ma} der zwischen diesen liegende Wert. Für $\frac{b}{a}$ wurde bei der Berechnung der Ober-

flächenspannung das Mittel aus den Werten $\frac{b}{a}$ am Anfang und Ende des zur Messung der Wellenlänge benutzten Teiles des Strahles verwendet.

4. Messung der Ausflussgeschwindigkeit des Strahles.

Die Geschwindigkeit C wurde aus der Ausflussmenge A in 1^{sec} und dem mittleren Radius a des Strahles bestimmt nach der Gleichung

$$C = \frac{A}{\pi \cdot a^2}.$$

1:3

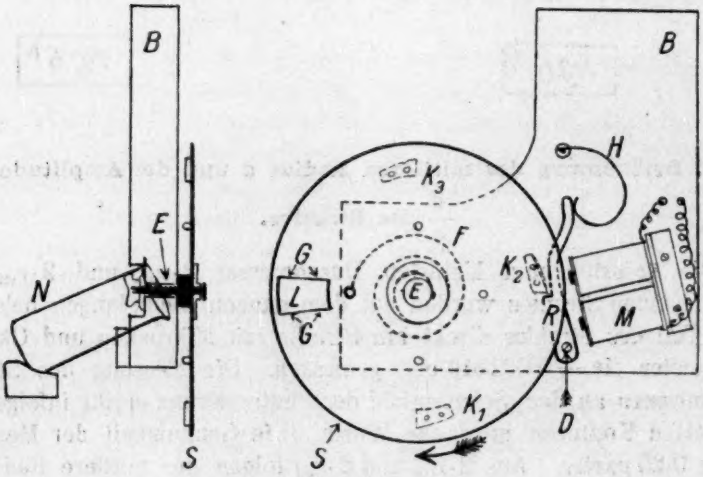


Fig. 7.

Bohr hat durch Versuche nachgewiesen, dass diese Methode dieselben Resultate für die Geschwindigkeit liefert, wie die von ihm angewandte direkte Messung derselben[1]).

Zur Bestimmung der Ausflussmenge diente der in Fig. 7 dargestellte Apparat. Eine Scheibe S aus Zinkblech ist drehbar um eine auf dem Brett B befestigte Achse E. Nahe dem Rande besitzt S einen Ausschnitt L, dessen Ränder bei G zu scharfen Schneiden

[1]) Loc. cit. S. 308—309.

zugefeilt sind. Durch eine Spiralfeder F, die mit ihrem einen Ende an S, mit dem anderen an E befestigt ist, wird die Scheibe im Sinne des auf der Figur angegebenen Pfeiles gedreht. Diese Drehung kann in drei Stellungen der Scheibe gehemmt werden dadurch, dass die auf der Rückseite von S angebrachten Anschläge $K_1 K_2 K_3$ gegen einen Vorsprung des Sperrhakens R, der zugleich Anker eines Elektromagneten M ist, schlagen. Der Apparat wird senkrecht zur Bewegungsrichtung des schwingenden Strahles so aufgestellt, dass der Strahl durch die Öffnung L hindurch in einen dahinter liegenden weithalsigen Kolben N fliesst, wenn der Anschlag K_2 an R anliegt.

Das Druckgefäss, an dessen Aussenseite vertikal übereinander in je 0·5 cm Abstand drei Marken angebracht sind, enthält so viel Flüssigkeit, dass deren Spiegel sich oberhalb der höchsten Marke befindet. S wird zunächst so gestellt, dass K_1 an R anschlägt. Der Strahl ist dann durch S von dem Kolben N abgeschnitten. Unter gleichzeitigem Einschalten einer Stoppuhr wird der Elektromagnet M in dem Augenblick, in dem das Flüssigkeitsniveau im Druckgefäss die erste Marke passiert, momentan erregt: R wird von K_1 zurückgerissen und die Scheibe S setzt sich unter der Einwirkung der Spiralfeder F in Bewegung. Durch eine andere Feder H wird R so schnell in die alte Stellung zurückgebracht, dass K_2 an R anschlägt. Der Strahl geht jetzt durch L hindurch und wird in dem Kolben N aufgefangen. Sobald das Flüssigkeitsniveau im Druckgefäss die dritte Marke passiert, wird unter gleichzeitigem Ausschalten der Stoppuhr durch eine zweite kurzdauernde Erregung von M die Scheibe S in Bewegung gesetzt, bis K_3 an R anschlägt und der Strahl dadurch von dem Kolben N abgeschnitten wird.

Ist G das Gewicht der im Kolben N aufgefangenen Flüssigkeit in Gramm, σ ihre Dichte und ϑ die auf der Stoppuhr abgelesenen Zeit, während der der Strahl in dem Kolben aufgefangen wurde, ausgedrückt in Sekunden, so gilt:

$$A = \frac{G}{\sigma \cdot \vartheta} \left[\frac{\text{ccm}}{\text{sec}}\right].$$

Gemessen wird auf diese Weise die Ausflussmenge, wie sie der mittleren zeitlichen Druckhöhe zwischen der ersten und dritten Marke am Druckgefäss entspricht. Da der Abstand dieser Marken (= 1 cm) klein ist gegen die ganze Druckhöhe (ca. = 100 cm), so kann die der mittleren zeitlichen Druckhöhe entsprechende Ausflussmenge vertauscht werden mit derjenigen, welche der in der Mitte zwischen beiden Marken gelegenen zukommt.

5. Bestimmung der Temperatur.

Zur Messung der Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde in das Druckgefäss (*F* in Fig. 2) ein in 0·2° geteiltes Thermometer in der Weise eingehängt, dass sich seine Kugel dicht neben *H* (Fig. 2) befand. Während des Ausströmens ändert sich die Temperatur der Flüssigkeit nicht, wie die Messung der Temperatur der in einem Kolben aufgefangenen ausgeflossenen Flüssigkeit zeigte. Durch ein neben der Ausflussöffnung befestigtes Thermometer wurde die Temperatur der Luft bestimmt, welche sich von der Temperatur der Flüssigkeit um nicht mehr als 0·5° unterschied.

6. Herstellung der Lösungen.

Versuche wurden ausgeführt mit Wasser und einer Reihe wässeriger Salz- und Ammoniaklösungen.

Das destillierte Wasser war im physikalisch-chemischen Institut hergestellt und hatte, wie gelegentliche Messungen ergaben, eine Leitfähigkeit, welche zwischen $1{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$ und $2{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ schwankte. Als Salze kamen die reinsten Präparate von E. Merck in Darmstadt zur Verwendung. Alle Salzlösungen wurden zunächst in der höchsten Konzentration hergestellt, die Oberflächenspannung derselben bestimmt und die Lösung weiter verdünnt. Rohrzuckerlösungen kamen nur in frischem Zustande zur Verwendung. Zur Herstellung der Ammoniaklösungen diente eine 20%ige, von Merck bezogene Lösung.

Der Salzgehalt der Lösungen wurde nach den in Landolt-Börnstein-Roth (4. Aufl. 1912) gegebenen Tabellen aus der Dichte, deren Messung mit Hilfe einer Westphalschen Wage erfolgte, berechnet, mit Ausnahme der $KClO_4$ und $CaSO_4$-Lösungen. Bei $KClO_4$ wurde eine abgewogene Menge Salz in gemessenem Quantum Wasser gelöst. Der Gehalt der $CaSO_4$-Lösung ergab sich aus der Leitfähigkeit nach den Tabellen in Kohlrausch-Holborn (Das Leitvermögen der Elektrolyte).

7. Übersicht über den Gang der Messungen.

Alle Glasteile des Apparates und alle Glasgefässe, mit denen die Lösungen in Berührung kamen, wurden vor Beginn der Messungen längere Zeit mit Wasserdampf behandelt und nach jeder Messungsreihe mit Königswasser, Chromschwefelsäuregemisch oder *KOH* sorgfältig fettfrei gemacht und mit Wasser nachgespült. Als Beweis für die erzielte Reinheit sei angeführt, dass die Leitfähigkeit von destilliertem Wasser nach zweitägigem Stehen in dem Druckapparat nur von

$1{\cdot}59 \cdot 10^{-6}$ bis $1{\cdot}85 \cdot 10^{-6}$ zunahm. Messung der Leitfähigkeit vor und nach derselben Messung ergab denselben Wert. Derjenige Teil der Versuchsflüssigkeit, welcher mit der Zinkscheibe des Apparates zur Messung der Ausflussmenge in Berührung gekommen war, wurde nicht weiter verwendet.

Nach geschehener Justierung wurde bei jeder der untersuchten Lösungen an sechs Strahlen die Wellenlänge und die Ausflussmenge in dem Augenblick gemessen, in dem der Flüssigkeitsspiegel im Druckgefäss die mittlere der dort angebrachten Marken passierte. Nach jedem einzelnen Versuche füllte man die Lösung im Druckgefäss aus der Vorratsflasche auf und mass nach je drei aufeinanderfolgenden Beobachtungen den Winkel φ in der S. 156 beschriebenen Weise. Alsdann ersetzte man den Plattenträger durch ein Mikroskop, und mass unter wiederholter Auffüllung der Lösung im Druckgefäss, indem man das Mikroskop längs des Strahles verschob, mittels des Okularmikrometers die Durchmesser der Bäuche und Knoten an dem ganzen beleuchteten Teil des Strahles.

III. Berechnung.

Zur Berechnung der Oberflächenspannung wurden die Formeln von Bohr[1]), welcher den Einfluss der Amplitude und der inneren Reibung berücksichtigt, benutzt.

Bedeutet:

T = Oberflächenspannung

λ = Wellenlänge

C = Ausflussgeschwindigkeit

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$

r_{ma} = grösster halber Durchmesser des Strahles

r_{mi} = kleinster „ „ „ „

a = mittlerer Radius des Strahles, bestimmt durch die Gleichung (14)

$$a = \frac{1}{2}(r_{ma} + r_{mi})\left[1 - \frac{1}{6}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right]$$

$\frac{b}{a}$ = Amplitude $= \frac{r_{ma} - r_{mi}}{r_{ma} + r_{mi}}$

σ = Dichte der Flüssigkeit

[1]) Loc. cit. S. 297.

σ_1 = Dichte der den Strahl umgebenden Luft
μ = Koeffizient der inneren Reibung der den Strahl bildenden Flüssigkeit.

So lassen sich die Bohrschen Formeln in der Form

$$T = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} c^2 a^3 (\sigma + \sigma_1) \frac{\left[1 + \frac{37}{24}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right] \cdot \left[1 + 2\left(\frac{2\mu}{\sigma c a^2 k}\right)^{3/2} + \cdots\right]}{2 \cdot \left[3 + \frac{5}{4}\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^2 + \frac{5}{64}\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^4\right]}$$

schreiben [1]).

Der Faktor, welcher den Einfluss der inneren Reibung der ausströmenden Flüssigkeit darstellt, betrug selbst bei einer 23%igen Zuckerlösung, welche von allen untersuchten Lösungen mit die grösste Viskosität besitzt, nur 1·0002 und wurde deshalb stets gleich 1 gesetzt.

Drückt man C durch die Ausflussmenge A und den mittleren Radius a aus:

$$C = \frac{A}{\pi a^2},$$

so wird:

$$T = \frac{4 \cdot (\sigma + \sigma_1) \cdot A^2}{a \lambda^2} \frac{\left[1 + \frac{37}{24}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right]}{6 + 10 \cdot \left(\frac{\pi a}{\lambda}\right)^2 + 2{\cdot}5 \cdot \left(\frac{\pi a}{\lambda}\right)^4}.$$

Diese Formel wurde bei Berechnung der Resultate dieser Arbeit benutzt.

Die spezifische Kohäsion $\mathfrak{a}^2_{18°}$ wurde für 18° berechnet nach der Formel

$$\mathfrak{a}^2_{18} = \frac{2 \cdot T_{18°}}{\sigma_{18°}}.$$

Alle gemessenen Werte der Oberflächenspannung des Wassers und der Salzlösungen wurden auf 18° reduziert unter Benutzung der Formel

$$T_t = T_{18}[1 - e(t - 18°)].$$

Für e wurde bei allen Lösungen der von Volkmann für Wasser gefundene Wert $e = 0{\cdot}0020$ verwendet [2]).

IV. Resultate.

Im folgenden wird zunächst das vollständige Protokoll einer Messung mitgeteilt. In den Haupttabellen sind nur die in dem ausführlichen Beispiel unterstrichenen Werte, welche zu der Berechnung der Oberflächenspannung benutzt wurden, angegeben.

---

[1]) Fr. Schmidt, Diss. Freiburg 1911, S. 14.
[2]) Literaturzusammenstellung vgl. Stocker, Diss. S. 32.

Es bedeutet

$$S = \text{Salzgehalt der Lösung } \left[\frac{\text{g Salz}}{100\,\text{g Lösung}}\right].$$

Die Bedeutung der übrigen Grössen erhellt aus dem Vorstehenden.

Ausführliches Beispiel einer Messung.

4·91% — Na_2SO_4-Lösung. Versuch [90]

$\sigma_{17·8°} = 1·0440$ $\sigma_{17·8°} = 1·0440$

Ausmessung der Photogramme ergab:

Phot.-Nr.	[90a]	[90b]	[90c]	[90d]	[90e]	[90f]
$l_4 =$	0·589 cm	0·589	0·589	0·590	0·589	0·589
$l_5 =$	0·589	0·589	0·589	0·589	0·590	0·590
$l_6 =$	0·589	0·589	0·589	0·589	0·589	0·589
$l_7 =$	0·587	0·588	0·588	0·587	0·587	0·587
Mittel:	0·5885	0·5888	0·5888	0·5888	0·5888	0·5888

$\Delta\varphi$ für $[90_a] - [90_c] = 27°·78$ $l = 0·5888$ cm

$[90_d] - [90_f] = 27°·78$

$\varphi = 27°·78$ $\lambda = 0·5209$ cm

A-Bestimmung und Temperaturmessung:

Messung zu Phot.-Nr.	t Lösung	t Luft	Ausflusszeit	Ausflussmenge	$A\left[\frac{\text{ccm}}{\text{sec}}\right]$
[90a]	17·7°	17·3°	139·6 sec	125·73 g	0·8636
[90b]	17·8°	17·4°	135·7	122·25 „	0·8638
[90c]	17·8°	17·4°	135·5	122·20 „	0·8638
[90d]	17·8°	17·5°	132·6	119·68 „	0·8654
[90e]	17·8°	17·6°	137·8	124·50 „	0·8662
[90f]	17·9°	17·6°	133·9	120·88 „	0·8656
	17·8				0·8648

$A = 0·8648 \frac{\text{ccm}}{\text{sec}}$ $t = 17·8°$

Mittlerer Radius und Amplitude:

$2(r_{ma} + r_{mi})$ (in Teilen des Okularmikrometers)	$2(r_{ma} + r_{mi})$
41·63	
41·75	
41·63	
41·50	8·25
41·63	
41·63	
41·63	
41·63	5·63
41·63	6·94

$1^p = 0·002516$ cm

$a = 0·02606$ cm

$\frac{b}{a} = 0·1664$ cm

$T_{17·8°} = 73·82 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$

$T_{18°} = 73·79 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$

$\alpha^2_{18°} = 141·36 \frac{\text{ccm}}{\text{sec}^2}$

$\sigma_{t°}$	S	$t°$	l	φ	λ	A	a	$\frac{b}{a}$	$T_{t°}$	$T_{18°}$	$a^2_{18°}$
Sulfate.					Na_2SO_4						
0·99852	0·	18·4	0·5523	19·04°	0·5222	0·8789	0·02612	0·1662	72·32	72·36	144·92
0·99868	0·	17·7	0·5653	23·62°	0·5179	0·8713	0·02609	0·1725	72·63	72·58	145·36
1·0440	4·91	17·8	0·5888	27·78°	0·5209	0·8648	0·02606	0·1664	73·82	73·79	141·36
1·0849	9·22	17·8	0·5798	24·84°	0·5261	0·8668	0·02608	0·1533	75·03	74·99	138·24
1·1188	12·73	19·0	0·6073	29·90°	0·5288	0·8609	0·02605	0·1429	75·37	75·52	134·98
					K_2SO_4						
0·99787	0	21·7	0·5766	24·14°	0·5263	0·8826	0·02612	0·1782	72·20	72·72	145·66
1·0359	4·74	22·3	0·5668	19·52°	0·5342	0·8828	0·02612	0·1797	72·98	73·60	141·96
1·0447	5·70	18·5	0·5804	24·89°	0·5265	0·8722	0·02612	0·1773	73·83	73·86	141·40
1·0542	6·91	20·1	0·5803	23·28°	0·5330	0·8791	0·02614	0·1662	73·45	73·74	139·84
1·0709	9·10	22·2	0·5792	21·34°	0·5394	0·8825	0·02612	0·1797	74·02	74·64	139·24
					$MgSO_4$						
0·9975	0	23·8	0·5603	18·76°	0·5304	0·8873	0·02628	0·1826	71·66	72·51	145·22
1·0580	5·98	21·4	0·6178	31·71°	0·5256	0·8681	0·02623	0·1652	73·32	73·82	139·42
1·1158	11·42	18·9	0·6899	41·33°	0·5196	0·8466	0·02619	0·1295	74·25	74·39	139·28
1·1762	16·92	23·7	0·9093	55·26°	0·5173	0·8286	0·02608	0·1077	75·44	76·32	129·56
1·1845	17·56	20·3	0·8845	54·72°	0·5091	0·8177	0·02607	0·0940	75·98	76·33	128·80
1·2522	23·26	22·2	1·4920	70·74°	0·4909	0·7794	0·02601	0·0851	77·95	78·61	125·42
					$CaSO_4$						
1·0009	0·18	19·1	0·5667	22·88°	0·5219	0·8755	0·02613	0·1753	72·38	72·55	144·96
					$CuSO_4$						
0·9980	0	21·2	0·5698	22·78°	0·5253	0·8823	0·02612	0·1768	72·21	72·63	145·46
1·0474	4·98	13·9	0·5793	26·76°	0·5171	0·8588	0·02608	0·1533	73·52	72·91	139·32
1·0920	9·45	14·2	0·6350	31·39°	0·5218	0·8522	0·02598	0·1417	74·10	73·55	134·84
1·1268	12·61	13·6	0·7033	41·69°	0·5224	0·8416	0·02586	0·1380	74·85	74·20	131·86
					$ZnSO_4$						
0·9977	0	22·7	0·5647	20·38°	0·5293	0·8849	0·02612	0·1782	71·86	72·55	145·30
1·0786	7·49	21·1	0·6025	27·89°	0·5325	0·8680	0·02609	0·1547	73·17	73·62	136·48
1·1204	11·11	21·1	0·6282	31·48°	0·5358	0·8585	0·02601	0·1523	73·59	74·05	132·12
1·1743	15·41	20·9	0·7163	41·42°	0·5372	0·8488	0·02588	0·1212	74·46	74·89	127·48
1·2678	22·36	21·9	0·9795	56·88°	0·5353	0·8225	0·02575	0·1003	75·88	76·47	120·56
					$FeSO_4$[1])						
0·9987	0	17·8	0·5731	24·25°	0·5202	0·8742	0·02612	0·1782	72·52	72·52	145·24
1·0511	5·32	21·2	0·6065	29·11°	0·5299	0·8728	0·02612	0·1708	73·13	73·57	139·94
1·1053	10·58	19·1	0·6136	30·40°	0·5293	0·8581	0·02551	0·1472	73·81	73·93	133·64
1·1670	15·62	19·9	0·7322	43·66°	0·5297	0·8429	0·02545	0·1205	74·46	74·75	128·04

[1]) Um eine Fällung von $Fe(OH)_3$ zu vermeiden, wurde den Lösungen 1 ccm konz.

$\sigma_{t°}$	S	$t°$	l	φ	λ	A	a	$\frac{b}{a}$	$T_{t°}$	$T_{18°}$	$a^2_{18°}$
Bromide.						KBr					
0·9985	0	18·5	0·5834	26·56°	0·5219	0·8773	0·02612	0·1768	72·58	72·65	145·50
1·0509	6·97	19·3	0·5773	21·80°	0·5360	0·8821	0·02615	0·1808	73·44	73·62	140·06
1·1125	14·45	17·6	0·5904	21·82°	0·5480	0·8829	0·02621	0·1805	74·42	74·37	133·70
1·1740	21·19	16·8	0·6044	21·82°	0·5611	0·8866	0·02623	0·1848	75·81	75·63	128·84
1·2446	28·39	17·8	0·6177	20·99°	0·5768	0·8889	0·02618	0·1941	77·04	77·00	123·74
Nitrate.						KNO_3					
0·9981	0	20·7	0·5748	24·06°	0·5249	0·8799	0·02612	0·1782	72·21	72·59	145·40
1·0348	5·75	18·2	0·5768	23·08°	0·5306	0·8788	0·02613	0·1753	72·83	73·07	141·20
1·0985	15·19	18·7	0·5760	18·73°	0·5455	0·8819	0·02611	0·1842	74·35	74·46	135·54
1·1428	21·46	20·3	0·6025	22·48°	0·5568	0·8855	0·02613	0·1872	75·08	75·41	131·84
Chlorate.						$NaClO_3$					
0·9984	0	19·0	0·5619	21·24°	0·5241	0·8776	0·02612	0·1782	72·10	72·25	144·70
1·0401	5·99	18·6	0·5779	23·16°	0·5314	0·8749	0·02613	0·1753	72·56	72·65	139·68
1·0726	10·52	18·0	0·5916	24·56°	0·5382	0·8750	0·02613	0·1753	73·02	73·02	136·16
						$KClO_3$					
0·9985	0	18·7	0·5788	25·42°	0·5228	0·8779	0·02612	0·1782	72·46	72·56	145·32
1·0218	3·26	19·9	0·5800	23·88°	0·5303	0·8786	0·02612	0·1797	72·36	72·63	142·12
1·0339	5·02	18·3	0·5838	24·44°	0·5314	0·8783	0·02612	0·1797	72·85	72·90	141·00
Perchlorate.						$KClO_4$					
1·0047	0·987	20·1	0·5612	20·90°	0·5246	0·8753	0·02612	0·1796	72·32	72·61	144·50
1·0077	1·417	17·9	0·5697	23·14°	0·5238	0·8752	0·02608	0·1799	72·63	72·63	144·16
Cyanate.						$HgCy_2$					
1·0433	5·52	17·9	0·5888	24·92°	0·5338	0·8752	0·02612	0·1782	72·31	72·31	138·62
Zucker.						$C_{12}H_{22}O_{11}$					
0·9983	0	19·7	0·5523	20·80°	0·5162	0·8646	0·02605	0·1727	72·03	72·28	144·76
1·0328	8·71	19·9	0·5727	26·00°	0·5148	0·8813	0·02604	0·1640	72·50	72·76	140·84
1·0414	10·73	19·5	0·5715	26·10°	0·5133	0·8515	0·02607	0·1533	72·98	73·13	140·42
1·0983	23·63	16·6	0·8438	53·72°	0·4992	0·8150	0·02583	0·1047	73·67	73·47	133·82

H_2SO_4 auf 1·5 Liter zugesetzt; dieselbe Menge H_2SO_4 wurde auch dem bei der vorangehenden Wassermessung verwendeten destillierten Wasser zugesetzt. Wie die Tabelle zeigt, ist der Einfluss der zugesetzten H_2SO_4 auf den Wert der Oberflächenspannung des Wassers verschwindend klein.

$\sigma_{t°}$	S	$t°$	l	φ	λ	A	a	$\frac{b}{a}$	$T_{t°}$	$T_{18°}$	$a^2_{18°}$
Chloride.						$NaCl$					
0·9986	0	18·1	0·5770	25·13°	0·5224	0·8765	0·02612	0·1782	72·40	72·41	145·02
1·0539	7·65	18·3	0·5765	24·55°	0·5244	0·8720	0·02612	0·1709	74·75	74·80	141·96
1·0991	13·68	17·6	0·5922	27·94°	0·5231	0·8670	0·02612	0·1590	76·99	76·93	140·00
						KCl					
1·0423	6·73	18·4	0·5784	23·80°	0·5292	0·8796	0·02618	0·1809	74·12	74·16	142·32
1·0819	12·65	19·1	0·5725	20·28°	0·5370	0·8800	0·02615	0·1808	74·96	75·11	138·82
1·1416	21·06	18·3	0·5816	20·80°	0·5436	0·8814	0·02612	0·1813	77·64	77·67	136·06
						NH_4Cl					
1·0199	6·93	18·8	0·5013	21·26°	0·5231	0·8755	0·02612	0·1782	73·54	73·66	144·46
1·0318	11·04	19·1	0·5755	24·52°	0·5236	0·8773	0·02612	0·1813	74·70	74·87	145·12
						$CaCl_2$					
0·9986	0	18·4	0·5523	19·16°	0·5218	0·8765	0·02612	0·1782	72·51	72·56	145·32
1·0508	6·13	17·4	0·5861	26·80°	0·5232	0·8686	0·02614	0·1678	74·17	74·08	141·00
1·0836	9·87	17·4	0·5881	27·06°	0·5238	0·8667	0·02608	0·1547	75·65	75·58	139·52
						$BaCl_2$					
1·0570	6·04	18·3	0·5836	24·01°	0·5331	0·8738	0·02609	0·1725	73·08	73·13	138·38
1·1001	10·24	18·0	0·6002	25·84°	0·5401	0·8735	0·02612	0·1782	74·07	74·07	134·66
						$MgCl_2$					
1·0474	5·69	16·9	0·5911	28·93°	0·5174	0·8632	0·02608	0·1547	74·18	74·01	141·36
1·0765	9·12	18·8	0·6019	30·81°	0·5169	0·8590	0·02609	0·1487	75·49	75·62	140·42
Ammoniak.						NH_3					
0·9988	0	17·0	0·5743	25·30°	0·5192	0·8747	0·02613	0·1692	72·71	72·56	145·32
0·9811	4·48	15·9	0·6188	31·58°	0·5272	0·8670	0·02612	0·1590	67·70	67·39	137·44
0·9621	9·30	15·7	0·6347	32·05°	0·5321	0·8604	0·02612	0·1545	64·12	63·76	132·60
0·9471	13·48	16·5	0·6274	31·46°	0·5349	0·8553	0·02612	0·1485	61·53	61·31	129·50
0·9259	19·90	15·6	0·6652	35·80°	0·5394	0·8471	0·02609	0·1456	58·09	57·73	103·14

V. Besprechung der Resultate.

1. Kontrolle der Beobachtungsdaten durch Berechnung des Koeffizienten der inneren Reibung.

Für die Zuverlässigkeit der im vorhergehenden mitgeteilten, an den schwingenden Strahlen ausgeführten Messungen spricht folgendes Argument:

Aus den Grössen, deren Messung die Bestimmung der Oberflächenspannung erfordert, der Wellenlänge λ der Ausflussmenge A, dem mittleren Radius a und der Amplitude $\frac{b}{a}$, lässt sich auch der Koeffizient μ der inneren Reibung der den Strahl bildenden Flüssigkeit berechnen[1]). Zu dem Zwecke wurde an vier Stellen des Strahles innerhalb des zur Wellenlängenmessung benutzten Teiles $\frac{b}{a}$ bestimmt. Setzt man dann $\frac{b}{a} = \alpha \cdot e^{-\varepsilon z}$ worin α eine Konstante ist, z der Abstand der betrachteten Stelle des Strahles von der Ausflussöffnung, so lässt sich durch Kombination von je zwei Werten $\frac{b}{a}$, welche den Koordinaten z_1 und z_2 entsprechen, ε ermitteln nach der Formel:

$$\varepsilon = \frac{\text{lognat}\,\frac{b_1}{a_1} - \text{lognat}\,\frac{b_2}{a_2}}{z_2 - z_1}.$$

Aus ε folgt mittels der Beziehung

$$\varepsilon = \frac{\mu}{\sigma} \cdot \frac{4}{c a^2}\left[1 + \frac{11}{12} a^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\right]\left[1 - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\mu}{\sigma \cdot c \cdot a^2 \frac{2\pi}{\lambda}}}\right]$$

welche durch Näherungsrechnung aufgelöst wird, der Wert von μ.

In der folgenden Tabelle sind die so erhaltenen auf Wasser bezüglichen Werte μ zusammengestellt mit den aus den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth entnommenen, nach anderen Methoden bestimmten Werten μ_0.

Zähigkeit der Salzlösungen: Die nach der vorstehenden Methode erhaltenen Werte von $\mu - \mu_0$ sind von derselben Grössenordnung wie bei Wasser und von wechselndem Vorzeichen. Die Resultate sind daher nicht besonders aufgeführt.

Man kann mit Rücksicht auf den Umstand, dass in den Formeln, welche zur Bestimmung der Oberflächenspannung dienen, $\frac{b}{a}$ nur in einem Korrektionsglied auftritt, und die Genauigkeit der Messmethode diesem Umstand angepasst war, die Übereinstimmung zwischen den an schwingenden Strahlen gemessenen Werten von μ und den anderweitig bekannt gewordenen Werten μ_0 als gut bezeichnen. Aus dieser Übereinstimmung, ebenso wie aus dem wechselnden Vorzeichen von

[1]) Bohr, loc. cit. S. 311.

$(\mu - \mu_0)$ ist zu schliessen, dass die Messungen der zur Berechnung von μ benutzten Grössen weder mit erheblichen noch systematischen Fehlern behaftet sind.

Zähigkeit des Wassers:

	t°	μ	μ_0	$\mu - \mu_0$
Ausflussöffnung I	17·0	0·0118	$0{\cdot}0108_4$	$+0{\cdot}0010$
	17·7	0·0105	$0{\cdot}0106_4$	$-0{\cdot}0001$
	17·8	0·0101	$0{\cdot}0106_1$	$-0{\cdot}0005$
	18·1	0·0096	$0{\cdot}0105_3$	$-0{\cdot}0009$
	18·3	0·0096	$0{\cdot}0104_8$	$-0{\cdot}0008$
	18·4	0·0095	$0{\cdot}0104_6$	$-0{\cdot}0009$
	18·5	0·0117	$0{\cdot}0104_3$	$+0{\cdot}0013$
	18·7	0·0102	$0{\cdot}0103_8$	$-0{\cdot}0002$
	19·0	0·0105	$0{\cdot}0103_0$	$+0{\cdot}0002$
	19·6	0·0110	$0{\cdot}0101_5$	$+0{\cdot}0008$
	20·7	0·0105	$0{\cdot}0098_8$	$+0{\cdot}0006$
	20·9	0·0101	$0{\cdot}0098_3$	$+0{\cdot}0003$
	21·4	0·0108	$0{\cdot}0097_1$	$+0{\cdot}0011$
	23·8	0·0087	$0{\cdot}0091_9$	$-0{\cdot}0004$
Ausflussöffnung II	20·4	0·0085	0·00995	$-0{\cdot}0015$

2. Genauigkeit der Messungen.

Als Mass für die mit der benutzten Versuchsanordnung erreichte Genauigkeit der Messung der Oberflächenspannung können die für reines Wasser gefundenen Resultate dienen. In der folgenden Tabelle sind alle mit der Ausflussöffnung 1 für Wasser erhaltenen Werte von T_{18° zusammengestellt.

t°	$T_{18^\circ}\left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}\right]$	
17·0	72·56	$72{\cdot}52 \pm 0{\cdot}14\left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}\right]$
17·7	72·58	
18·1	72·41	
18·4	72·36	
18·4	72·56	
18·5	72·65	
18·7	72·56	
19·7	72·28	
20·7	72·59	
21·2	72·63	
21·7	72·72	
22·7	72·55	
23·8	72·51	
19·0	72·25	

Eine mit der Ausflussöffnung 2 von kleinerem Querschnitt unter höherem Druck vorgenommene Messung lieferte $T_{18°}\,72{\cdot}31 = \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$, ein Wert, der von dem mit Ausflussöffnung 1 erhaltenen Mittelwert um wenig mehr als den mittleren Fehler abweicht.

Das Mittel der beiden Werte stimmt bis auf den Betrag des mittleren Fehlers mit den Ergebnissen der Bohrschen Messungen, bei denen eine ganz andere Messmethode benutzt wurde, überein. Die folgeude Zusammenstellung zeigt, wie weit bei den verschiedenen Versuchsreihen die Wellenlänge usw. variierten.

Beobachter	Ausflussöffnung	λ [cm]	$A\left[\frac{\text{ccm}}{\text{sec}}\right]$	a [cm]	$\frac{b}{a}$	$T_{18°}\left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}\right]$	
		rund	rund	rund	rund		
Stocker	2.	0·15	0·19	0·013	0·05	72·31	72·51 ± 0·15
		rund	rund	rund	rund		
	1.	0·58	0·88	0·026	0·18	72·52	
		rund	rund	rund	rund		
Bohr	1.—4.	2·4	7·0	0·075	0·04	72·35	± 0·14

Vereinigt man sämtliche von Bohr und mir gefundenen Werte zu einem Mittelwert, so erhält man als Endwert für die Oberflächenspannung des Wassers an schwingenden Strahlen[1]):

$$T_{18°} = 72{\cdot}43 \pm 0{\cdot}15 \left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}\right].$$

3. Vergleich der für H_2O erhaltenen Werte der Oberflächenspannung mit den Ergebnissen anderer Methoden.

Die folgende Tabelle stellt die seit 1890 erhaltenen Werte von T zusammen, zusammengefasst nach Messungen an ruhenden und ständig erneuerten Oberflächen.

Vereinigt man die Werte 3—6, welche den mittleren Fehler der einzelnen Beobachtung zu bestimmen gestatten, so erhält man nach der Steighöhenmethode den Wert

$$T_{18°}^{\text{Wasser}} = 72{\cdot}94 \pm 0{\cdot}12 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}.$$

[1]) Der von Pedersen (loc. cit.) gefundene Wert ist nicht zum Vergleich herangezogen, weil seine Anordnung zur Messung der Wellenlänge weniger vollkommen erschien, als die von Bohr angewendete (vgl. Bohr, loc. cit. S. 296 und 316).

	Beobachter	Methode	$T_{18°}\left[\frac{dyn}{cm}\right]$		
1.	Quincke[1])	Steighöhen in Kapillaren	71·21 — 76·97		Ruhende Oberfläche
2.	Goldstein[2])		72·92		
3.	Volkmann[3])		72·92 ± 0·06		
4.	Domke[4])		73·00 ± 0·09	72·94 ± 0·12	
5.	Grabowsky[5])		72·91 ± 0·13		
6.	Pann[6])		72·92 ± 0·16		
7.	Sentis[7])	Hängende Tropfen	73·32		
8.	Forch[8])	Druck in Luftblasen	76·29		
9.	L. Rayleigh[9])	fortschreitende Kapillarwellen	74·04		
10.	Ochsé[10])	stehende	72·56		
11.	Dorsey[11])	fortschreitende	73·24	74·29	
12.	Watson[12])	„	74·31		
13.	Kalähne[13])	stehende	73·77		
14.	Grunmach[14])	„	77·98		
15.	Grunmach[15])	stehende Kapillarwellen, Oberfläche während der Messung durch Überfliessen erneuert	75·41	82·1	Ständig erneuerte Oberfläche
16.	Brümmer[16])		74·48		
17.	Löwenfeld[17])		74·87		
18.	Reinhold[18])		87·9 — 97·7		
19.	Jahnke[19])	Schwingende Tropfen	73·53 ± 2%		
20.	Bohr[20])	Schwingende Strahlen	72·35 ± 0·15	72·43 ± 0·15	
21.	Stocker[21])		72·51 ± 0·14		
22.	Hiss[22])	Steighöhensondermethode	80·5 ganz frische Oberfläche (jünger als 0·01″) 73·7 Alter grösser als 0·01″		

[1]) Pogg. Ann. **160**, 338 (1877).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 233 (1890).
[3]) Ann. **17**, 353 (1882).
[4]) Wiss. Abh. d. Normalaichungskomm. II. Heft, 111 (1900); III. Heft, 1 (1902).
[5]) Diss. Königsberg (1904).
[6]) Diss. Königsberg (1906).
[7]) Thèses. Paris (1897).
[8]) Ann. **17**, 744 (1905).
[9]) Phil. Mag. **30**, 386 (1890).
[10]) Exners Rep. der Phys. **26**, 641 (1890).
[11]) Phil. Mag. V. Serie **44**, 369 (1897).
[12]) Phys. Rev. **12**, 257 (1901).
[13]) Ann. d. Phys. **7**, 440 (1902).
[15]) Wiss. Abh. d. Normalaichungskomm. III. Heft, 167 (1902).
[16]) Diss. Rostock (1902).
[17]) Diss. Rostock (1905).
[18]) Verh. d. Physik. Ges. (1913) 910.
[19]) Diss. Heidelberg (1909).
[20]) Loc. cit.
[21]) Diss. Freiburg i/Br. (1914).
[22]) Diss. Heidelberg (1913).

Das heisst gegenüber der Methode der schwingenden Strahlen einen um $0{\cdot}5\,\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ höheren Wert. Bei den geringen mittleren Fehlern beider Methoden ist dieser Unterschied als reell anzusehen. Der Unterschied, über dessen Ursache zurzeit nichts bekannt ist, ist von der Grössenordnung der Änderung, welche die Oberflächenspannung des Wassers erfährt, wenn man dasselbe mit verschiedenen Gasen in Berührung bringt (vgl. folgenden Abschnitt).

Die Messungen nach der Methode der schwingenden Tropfen sind nach Ebeling[1]) mit einer Unsicherheit von 2% behaftet. Innerhalb dieser Fehlergrenze stimmt der Wert T_{18} der Tropfenmethode mit dem Wert T_{18} der Methode der schwingenden Strahlen überein.

Ebenso steht das Resultat von Hiss, der für Oberflächen vom Alter von $0{\cdot}01^{\text{sec}}$ an einen konstanten Wert $T_{18} = 73{\cdot}7\,\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ fand, nicht im Widerspruch mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, da das Alter der Strahlenoberflächen etwa $0{\cdot}01^{\text{sec}}$ betrug; der von Hiss geforderte hohe Wert $T_{18} = 80{\cdot}5\left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}\right]$ soll nur für Oberflächen, die jünger als $0{\cdot}01^{\text{sec}}$ sind, gelten.

Grosse Differenzen ergeben sich gegen die nach der Kapillarwellenmethode mit dem Grunmachschen Apparat vorgenommenen Messungen (folg. Tabelle Nr. 15—18). Zur Erklärung der hier sich zeigenden sehr grossen Schwankungen ist auf den Einfluss des umgebenden Gases hingewiesen worden. Der mögliche Betrag dieses Einflusses ergab sich aber aus den folgenden Versuchen als nicht genügend zur Erklärung der Schwankungen.

4. Versuche über den Einfluss des umgebenden Gases auf den Wert von T.

Der schwingende Strahl wurde in eine Kammer, deren Vorder- und Rückwand aus Spiegelglasplatten bestand, eingeschlossen und durch die Kammer ein schwacher Strom des Gases geleitet, dessen Einfluss auf die Oberflächenspannung zu messen war[2]).

Es ergab sich folgendes:

a) Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist ohne Einfluss auf T bei Wasser.

---

[1]) Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1915, 9. Abh.

[2]) Stocker, Diss. S. 46.

b) $T_{20°}$ des Wassers gegen CO_2 ist um $0{\cdot}7\,\frac{dyn}{cm}$ kleiner als T_{20} gegen Luft. Feuchtigkeitsgehalt der CO_2 ohne Einfluss.

c) T_{20} gegen $H_2 = T_{20}$ gegen Luft.

Dieses Ergebnis steht in naher Übereinstimmung mit Messungen Bǫnickes[1]) nach der Steighöhenmethode, welcher als Unterschied $T^{\frac{Wasser}{Luft}} - T^{\frac{Wasser}{CO_2}}$ den Wert $0{\cdot}89\,\frac{dyn}{cm}$ erhielt. Der Einfluss des CO_2-Gehaltes der umgebenden Luft ist demnach bei Oberflächen von 0·01 sec und solchen von mehreren Minuten Alter von derselben Grössenordnung; bei Wasser etwa $0{\cdot}8\,\frac{dyn}{cm}$. Er kann zur Erklärung der Schwankungen der T-Werte nach der Kapillarwellenmethode[2]) nicht herangezogen werden.

5. Die Oberflächenspannung der Lösungen.

Die Oberflächenspannung aller in der vorliegenden Arbeit untersuchten Lösungen, mit alleiniger Ausnahme der NH_3-Lösungen, erwies sich grösser, oder im Grenzfall innerhalb der Fehlergrenzen gleich der Oberflächenspannung des reinen Wassers von derselben Temperatur. Trägt man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem als Abszisse den Salzgehalt S der Lösung in $\frac{\text{g Salz}}{100\text{ g Lsg.}}$ auf, als Ordinate den Wert von $T_{18°}$, so lassen sich die Resultate darstellen durch Kurven, welche nahezu geradlinig verlaufen oder gegen die Achse der Konzentrationen schwach konvex sind[3]). Es war nicht Zweck der vorliegenden Abhandlung, die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Konzentration mit Einschluss dieser Krümmung[4]) der $T - S$-Kurve zu untersuchen, sondern nur die im folgenden besprochenen, bei einzelnen Methoden sich ergebenden Unstetigkeiten im Verlauf der $T - S$-Kurven bis zu hohen Konzentrationen aufzuklären. Für diesen Zweck genügte es, sämtliche Kurven durch Gleichungen von der Form

$$T^{\text{Lösung}} - T^{\text{Wasser}} = K \cdot m$$

darzustellen, wobei

$$m = \frac{\text{g mol Salz}}{1000\text{ g } H_2O}.$$

[1]) Diss. Münster 1905.

[2]) Brümmer, loc. cit. S. 39.

[3]) Vgl. Fig. 8—11.

[4]) Vgl. Heydweiller, Ann. 33, 145 (1910).

Für die vorliegenden Untersuchungen sind die Unterschiede zwischen den so berechneten und den beobachteten Werten $T^{\text{Lösung}} - T^{\text{Wasser}}$ von der Grössenordnung der Beobachtungsfehler. Dasselbe gilt für die meisten der in der folgenden Tabelle zitierten, nach den Beobachtungen anderer Methoden berechneten Werte von K.

Für alle untersuchten Salzlösungen stimmen, wie die folgende Tabelle der K-Werte zeigt, die Ergebnisse der Messungen nach der Steighöhenmethode[1]), an hängenden Tropfen[2]) nach der Methode der fortschreitenden Kapillarwellen[3]) und der schwingenden Tropfen[4]) mit den vorliegenden Messungen qualitativ ausnahmslos, quantitativ grösstenteils nahe überein.

Salz	K Grabowsky Pann	K Sentis	K Dorsey	K Jahnke Ebeling	K Stocker
Na_2SO_4	1·92	2·88	—	3·2	3·13
K_2SO_4	2·54	2·63	—	4·1	3·52
$MgSO_4$	2·04	2·03	—	—	2·27
$FeSO_4$	—	1·21	—	—	1·90
$CuSO_4$	1·84	1·73	—	—	1·72
$ZnSO_4$	2·42	2·05	3·72	—	2·16
$NaCl$	$1·60_8$	1·66	1·50	—	1·63
KCl	$1·33_4$	1·40	1·66	1·64	1·43
NH_4Cl	$1·15_7$	1·18	—	—	0·96
$MgCl_2$	$3·22_5$	2·97	—	—	2·79
$CaCl_2$	$3·64_7$	3·56	—	—	2·98
$BaCl_2$	$2·80_1$	2·77	—	—	2·62
KBr	—	1·28	—	—	1·36
KNO_3	0·95	1·05	—	—	1·07
$NaClO_3$	—	0·58	—	—	0·40
$KClO_3$	—	0·44	—	—	0·74
Zucker	—	—	—	2·2[5])	1·12

Anmerkung. In der Diss. S. 52 ist versehentlich für Domke, für Zucker, der Wert $K = 0·96$ angegeben. Dieser Wert ist wegzulassen.

[1]) Quincke, loc. cit. S. 339. — Volkmann, loc. cit. S. 379. — Grabowsky, loc. cit. S. 33. — Pann, loc. cit. S. 56.

[2]) Sentis, loc. cit. S. 78.

[3]) Dorsey, loc. cit. S. 395.

[4]) Jahnke, Diss. Heidelberg 1909. — Ebeling, Sitzungsber. Heidelberger Akad. 1915, 9. Abhandlung.

[5]) Mit Ausschluss der 27·7%-Lösung.

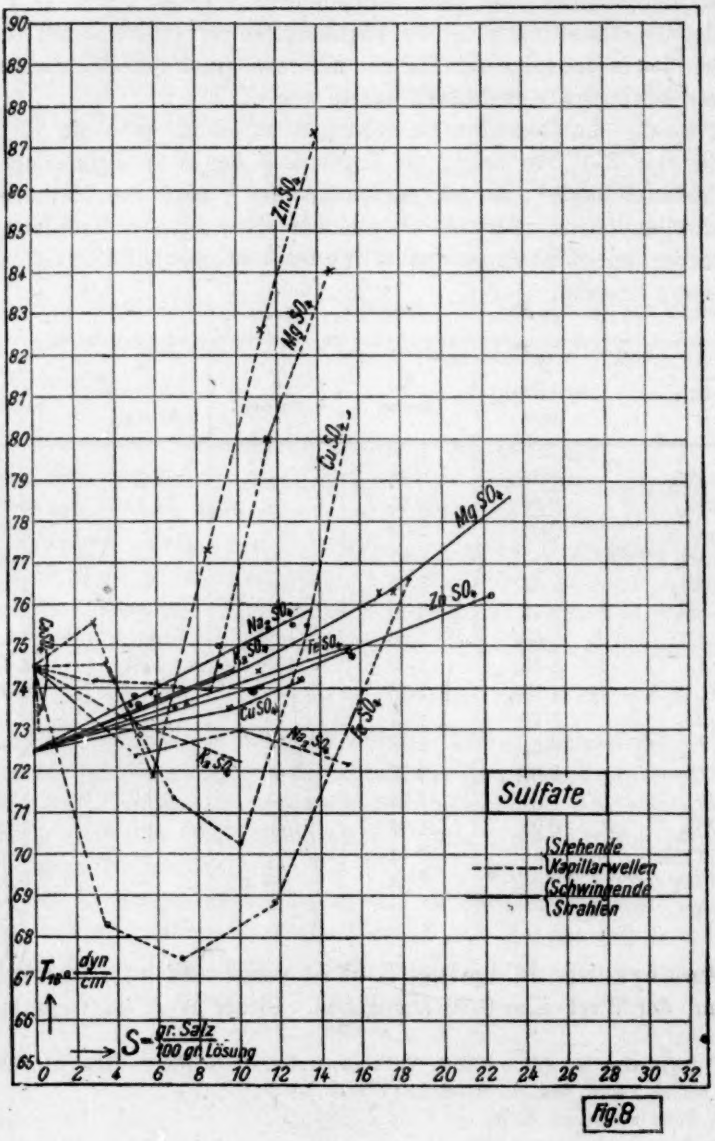


Fig. 8

Während demnach alle anderen Methoden für Salzlösungen mit wachsender Konzentration eine stetige Zunahme von T ergeben in

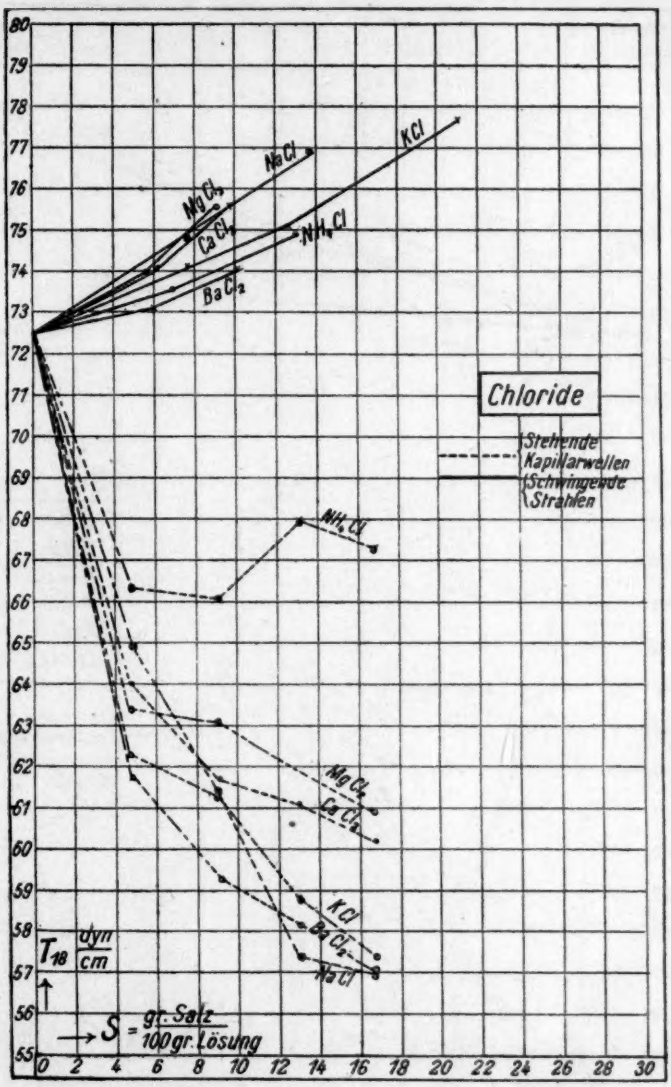


Fig. 9

Übereinstimmung mit theoretischen Betrachtungen[1]), liefern die Messungen nach der Kapillarwellenmethode mit dem Grunmachschen

[1]) Heydweiller, loc. cit.. — Lenard, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. 1914, Abh. 27—29

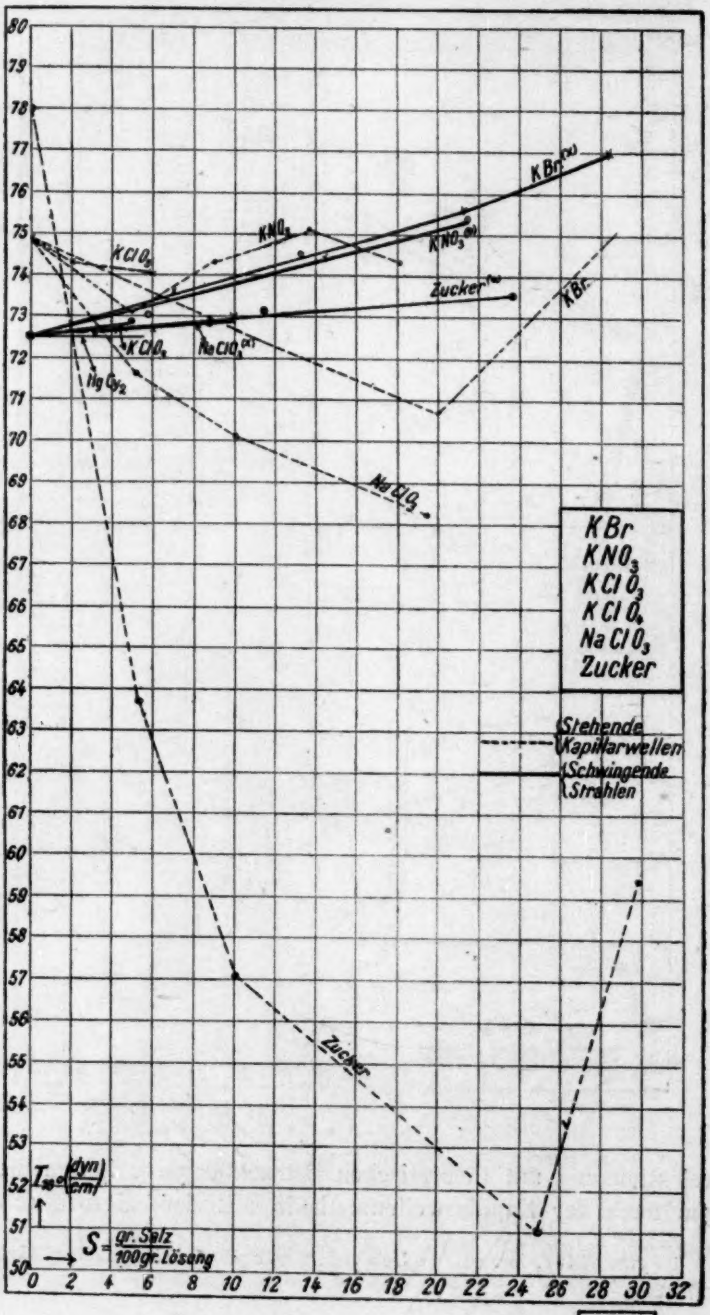

KBr
KNO3
KClO3
KClO4
NaClO3
Zucker
Stehende Kapillarwellen
Schwingende Strahlen
KBr(x)
KNO3
KNO3(x)
KClO3
Zucker(x)
KBr
KClO4
NaClO3(x)
HgCl2
NaClO3
Zucker
T10° (dyn/cm)
S = gr. Salz / 100 gr. Lösung

Fig. 10

Doppeltrichterapparat[1]) für Salzlösungen teils beträchtlich grössere, teils viel kleinere Werte der Oberflächenspannung wie bei Wasser. Die Kurven, welche T als Funktion der Konzentration darstellen, zeigen einen ganz unregelmässigen Verlauf (vgl. Fig. 8—11).

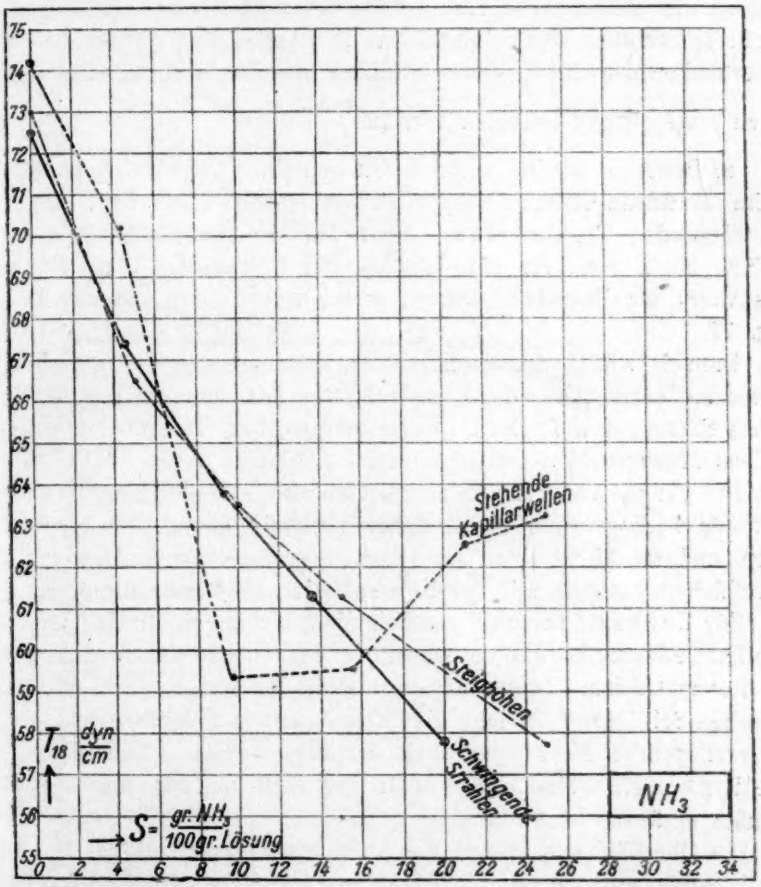


Fig. 11

Als Ursache dieser bis zu 12 $\frac{dyn}{cm}$ ($ZnSO_4$-14%) betragenden Abweichungen gegenüber der Steighöhenmethode hat man besonders das verschiedene Alter der Oberflächen bei den verschiedenen Methoden

[1]) Grunmach, Brümmer, Löwenfeld, loc. cit.

vermutet. Auf den „alten“ Oberflächen der Steighöhenmethode soll eine Kondensation von Gas aus der Atmosphäre stattfinden, bei den „frischen“ Oberflächen der Kapillarwellenmethode dagegen nicht[1]).

Die vorstehenden Untersuchungen lassen diese Erklärung als unwahrscheinlich erscheinen. Denn: 1. Die Grössenordnung des Einflusses der umgebenden Atmosphäre ist nach Abs. 4, S. 17 bei den mehrere Minuten alten Oberflächen Bönickes und den 0·01 sec alten Oberflächen der schwingenden Strahlen dieselbe, und nur etwa $^1/_{10}$ der oben angegebenen Differenz von $12\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$.

2. Das Alter der im vorstehenden benutzten Oberflächen ist 0·01 sec; beim Grunmachschen Doppeltrichterapparat etwa 1 sec; bei den schwingenden Tropfen etwa 1·5 sec; bei der Steighöhenmethode bis 15 min. Stellt man für eine Lösung den Betrag von T als Funktion des Alters der Oberfläche dar, so erhält man Kurven von der Art der Fig. 12.

Danach würde der Einfluss der Kondensation des umgebenden Gases bei einem Alter der Oberfläche von 1·0″ ein zum Teil beträchtliches Extrenum aufweisen. Für einen solchen Verlauf des Kondensationsvorganges liegen aber keinerlei Analogien vor.

Die Frage, wodurch die abweichenden Werte der Kapillarwellenmethode bedingt sind, bleibt daher vorläufig offen. Die an 0·01 sec alten und an 15 min alten Oberflächen gemessenen Änderungen der Oberflächenspannung mit der Konzentration sind nahe dieselben.

Für Zuckerlösungen ergaben die Steighöhenmethode[2]) und die Kapillarwellenmethode eine Abnahme der Oberflächenspannung mit der Konzentration. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch mit theoretischen Schlüssen[3]), welche eine Zunahme von T fordern und durch die vorliegenden Messungen auch bestätigt werden. Neuerdings hat Ebeling[4]) meine Messungen nach der Methode der schwingenden Tropfen ergänzt und bestätigt.

Die Oberflächenspannung der Ammoniaklösungen nimmt in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen[5]) mit wachsender Kon-

---

[1]) Brümmer, loc. cit. S. 39.

[2]) Plato, Wiss. Abh. d. Normalaichungskomm. II. Heft, S. 152 (1900).

[3]) Lenard, Heidelberger Akad. 1914, Abh. 27—29.

[4]) Loc. cit. Neue Feststellungen betr. Oberflächenspannung von Zuckerlösungen sind in dieser Arbeit gegenüber meiner bereits 1914 veröffentlichten Dissertation nicht enthalten.

[5]) Lenard, loc. cit.

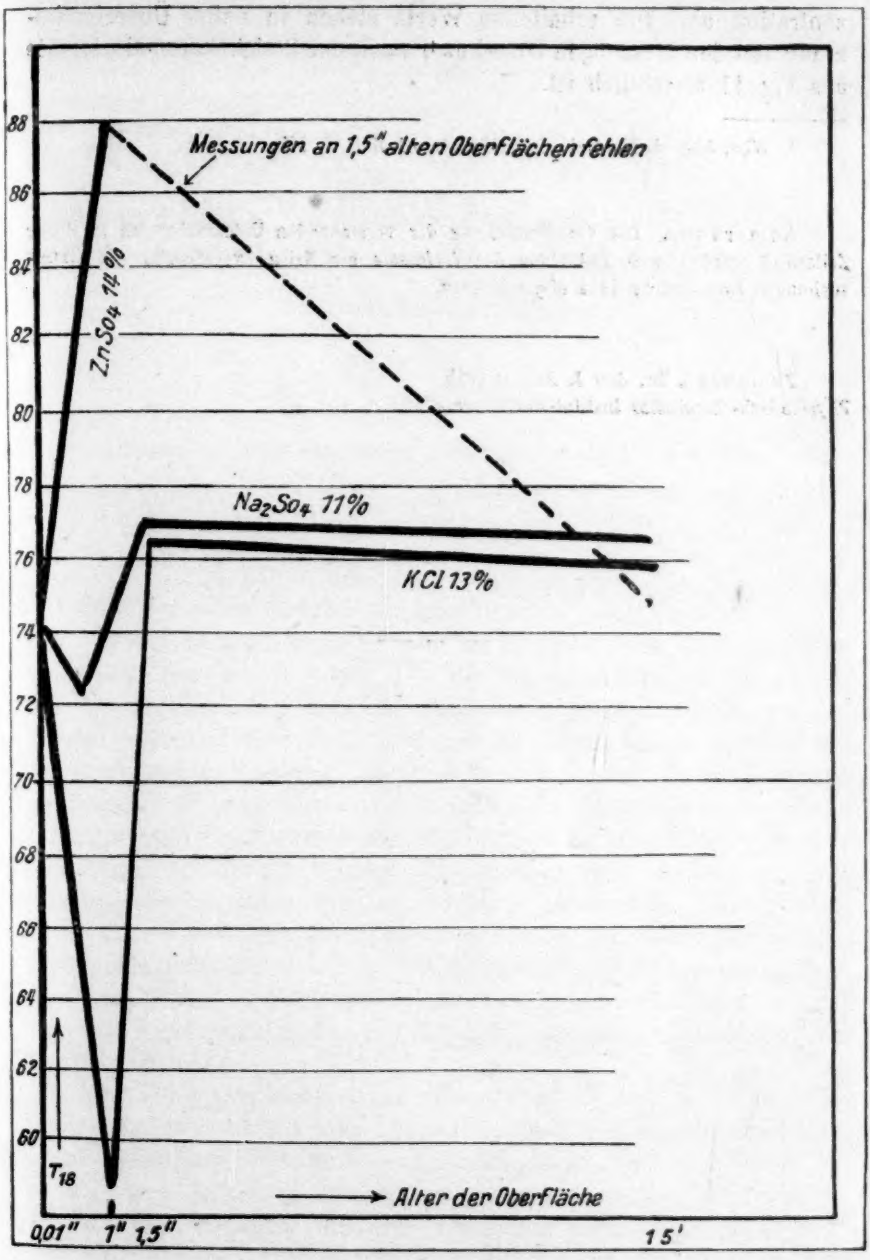

88
86
84
82
80
78
76
74
72
70
68
66
64
62
60
Messungen an 1,5" alten Oberflächen fehlen
ZnSO4 1% %
Na2SO4 1%
KCl 1%
T18
Alter der Oberfläche
0,01"
1"
1,5"
1'

Fig. 12.

zentration ab. Die erhaltenen Werte stehen in naher Übereinstimmung mit den Messungen Domkes[1]) nach der Steighöhenmethode, wie aus Fig. 11 ersichtlich ist.

[1]) Wiss. Abh. d. Normalaichungskomm. III. Heft, S. 120.

Anmerkung. Die Veröffentlichung der vorstehenden Untersuchungen in dieser Zeitschrift wurde durch Teilnahme des Verfassers am Kriege verzögert. Die Untersuchungen sind Anfang 1914 abgeschlossen.

Freiburg i. Br., den 1. August 1919.
Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die beim Verdünnen konzentrierter Lösungen bzw. beim Mischen zweier Flüssigkeiten auftretenden Volumänderungen.

Von

Irene D. Götz.

(Aus dem Physiolog. Institut der Universität Budapest. Direktor Prof. Dr. Franz Tangl†)

(Eingegangen 18. 11. 18.)

Allgemeines.

Eine der meist verbreiteten Annahmen ist, dass Flüssigkeiten, soweit sie chemisch aufeinander nicht wirken, sich beim Mischen additiv verhalten. Das heisst, dass sich die Eigenschaften des Gemisches aus den Eigenschaften der Komponenten durch einfache Summation ergeben. Nun ist aber diese Annahme im allgemeinen nur selten mit der Erfahrung im Einklang. Man nimmt also an, dass die zur Mischung gelangenden Flüssigkeiten in allen Fällen, wo Additivität der Eigenschaften nicht besteht, aufeinander chemisch wirken, wobei eine neue chemische Verbindung entsteht durch Anlagerung aneinander, oder Spaltung der Moleküle der zur Mischung gelangenden Flüssigkeiten. Diese neue Verbindung aber habe nun sowohl von denen der Komponenten, als auch der Gemische verschiedene Eigenschaften, wodurch dann die Berechnung der Eigenschaften des Gemisches nicht ohne weiteres aus den Eigenschaften der zur Mischung gelangenden Komponenten möglich ist.

Man kann aber diese Frage auch von einem anderen Standpunkte aus betrachten. Nimmt man nämlich an, zwischen den Molekeln einer jeden Flüssigkeit bestehe eine Anziehungskraft, so wird diese Anziehungskraft jedenfalls sowohl von den substantiellen Eigenschaften der Molekeln, als auch von ihrer räumlichen Verteilung abhängig sein. Der Binnendruck verschiedener Flüssigkeiten wird also gemäß der verschiedenen Anziehungskraft der Molekeln verschiedener Flüssigkeiten

voneinander mehr oder weniger verschieden sein, wird aber nur in Ausnahmefällen den gleichen Wert annehmen. Ist aber der Binnendruck zweier Flüssigkeiten verschieden, so wird auch der Binnendruck ihres Gemisches von einem jeden der Binnendrucke der Komponenten verschieden sein. Wenn nun die Flüssigkeiten Eigenschaften haben, die vom Binnendrucke abhängig sind, so können eben diese Eigenschaften im Gemische nicht unverändert bleiben, da ja die Komponenten beim Mischen einer Binnendruckänderung ausgesetzt worden sind. Man muß also beim Berechnen der betreffenden Eigenschaften des Gemisches dieser Binnendruckänderung Rechnung tragen.

Das Volumen der Flüssigkeiten ist eine jener Eigenschaften, die vom Binnendruck abhängen müssen. Im folgenden wurde versucht, die Volumänderung beim Verdünnen einer konzentrierten Lösung, bezw. beim Mischen zweier Flüssigkeiten, auf die Binnendruckänderung, die dabei auftritt, zurückzuführen.

Theoretisches.

Besässe man eine Zustandsgleichung der Flüssigkeiten, also eine Gleichung, die das Volumen der Flüssigkeiten Druck, Binnendruck und Temperaturänderungen gegenüber mit genügender Genauigkeit darzustellen vermöchte, wie es etwa die Gleichung von van der Waals versucht, aber nur mit sehr großer Annäherung vermag, so wäre das ganze Problem auf das einfachste gelöst. Man hätte nichts anderes zu tun, als die in der Gleichung vorkommenden Konstanten für die einzelnen Flüssigkeiten zu bestimmen, daraus müsste sich das gesamte Verhalten aller ihrer Gemische ergeben, wenn sie aufeinander chemisch nicht wirken. Eine solche Gleichung besitzen wir leider nicht, und wir sind beinahe ganz auf empirische Methoden angewiesen. Eine empirische Methode, mit der man bis jetzt das meiste ausrichten konnte, ist jene Tammanns. Diese Methode bezieht sich zwar auf Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten, ist aber auch auf Flüssigkeitsgemische, d. h. auf Lösungen, wo auch der gelöste Komponent flüssig ist, ohne weiteres anzuwenden.

Tammann zeigte in seiner Arbeit „Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen“ [1]) an einem sehr ausgedehnten Material, dass die Wärmeausdehnung und Kompressibilität von konzentrierten Lösungen sich so verhält, wie die Wärmeausdehnung und Kompressibilität des Lösungsmittels unter irgendeinem

[1]) Verl. Leopold Voss, Hamburg und Leipzig 1907.

bestimmten äusseren Drucke. Das heisst, dass man bezüglich dieser zwei Eigenschaften zu demselben Resultate gelangt, ob man das Lösungsmittel einem äusseren Druck aussetzt, oder darin eine bestimmte Menge irgendeiner Substanz löst. Z. B., löst man 4·28 g $NaNO_3$ in 100 g Wasser, so ist die Wärmeausdehnung und Kompressibilität dieser Lösung gleich der Wärmeausdehnung und Kompressibilität des Wassers unter einem Druck von 450 Atm. Die Auflösung von 8·59 g $NaNO_3$ entspricht einem Druck von 900 Atm. Das heisst, die aufgelöste Menge des Salzes ist mit dem Drucke, dem sie entspricht, proportional. Diesen Druck nennt Tammann ΔK.

Zur Erklärung dieser Eigenschaft gelangen wir nach Tammann durch folgende Betrachtung: Besteht für Flüssigkeiten eine Gleichung im wesentlichen von der Form der Gleichung von van der Waals

$$(v - b)\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = RT,$$

in der also die Summe des äusseren Druckes und der Anziehung der Molekeln vorkommt, so gelangt man zum nämlichen Resultat betreffs Wärmeausdehnung und Kompressibilität, ob man p, d. h. den äusseren Druck, oder $\frac{a}{v^2}$, d. h. die Anziehungskraft, vergrössert, da ja in der Gleichung nur ihre Summe vorkommt. Das Verhalten der Lösungen wäre also damit erklärt, dass der Akt des Lösens mit einer Änderung des Wertes a in obiger Gleichung, also auch mit einer Änderung des Binnendruckes verbunden ist, der dann aber beim Lösungsmittel durch Steigerung des äusseren Druckes ersetzbar ist. Die Änderung der Anziehungskraft beim Lösen schreibt Tammann der gegenseitigen Anziehung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel zu, welche dann auch der Anforderung der Proportionalität zwischen gelöstem Stoff und Änderung des Binnendruckes Genüge leistet. Dass diese Proportionalität aber nur bis zu nicht allzu grossen Konzentrationen besteht, hat nach oben Gesagtem darin seine Erklärung, dass bei einer grösseren Konzentration die Molekeln des gelösten Stoffes zueinander so nahe sind, dass auch sie ihre gegenseitige Anziehungskraft aufeinander geltend machen und dass diese neue Kraft dann die bisher einfachen Verhältnisse verwickelter macht.

Tammann versuchte auch die beim Verdünnen konzentrierter Lösungen auftretenden Volumänderungen auf Grund der beschriebenen Theorie zu erklären. Dies wäre folgendermassen möglich. Betrachtet man das Lösungsmittel und zwei Lösungen von verschiedener Konzentration C_1 und C_2, so unterscheiden sich diese, was die Volum-

änderung durch Druck- oder Temperaturänderung anbelangt, durch ihre Binnendrucke. Wenn K der Binnendruck des reinen Lösungsmittels ist, so wird der Binnendruck der zwei Lösungen $K+\Delta K_1$ bzw. $K+\Delta K_2$ sein, wenn sich ihre Wärmeausdehnung so verhält wie das reine Lösungsmittel unter einem äusseren Druck von ΔK_1 bzw. ΔK_2 Atm. Mischt man die konzentriertere der zwei Lösungen, z. B. jene, deren Konzentration wir mit C_2 bezeichnet haben, mit einer solchen Menge des reinen Lösungsmittels, dass man eine Lösung von der Konzentration C_1 erhält, so verändert sich während des Mischens der Binnendruck des reinen Lösungsmittels von K auf $K+\Delta K_1$ und der Binnendruck der konzentrierteren Lösung von $K+\Delta K_2$ auf $K+\Delta K_1$. Wenn man nun annimmt, dass das Volumen der Flüssigkeiten bei konstanter Temperatur allein von dem Gesamtdruck (äusserer Druck + Binnendruck) abhänge, so müssen sich die Volumen der unter normalen Bedingungen, d. h. 1 Atm. Druck, zur Mischung gelangenden Flüssigkeiten additiv verhalten, wenn sie den gleichen Binnendruck haben, oder wenn sie vor dem Mischen durch äußere Druckänderungen auf den gleichen Gesamtdruck gebracht worden sind. Um also im obigen Fall das Volumen der Mischung zu erhalten, hat man folgendermassen zu verfahren: Man bringt das zur Mischung nötige Volumen der konzentrierteren Lösung, die einen Binnendruck $K+\Delta K_2$ besitzt, auf den Gesamtdruck $K+\Delta K_1$, d. h. man setzt es einem negativen äusseren Druck $\Delta K_1-\Delta K_2$ aus, das reine Lösungsmittel bringt man gleichfalls auf den Gesamtdruck $K+\Delta K_1$, d. h. man setzt es einem äusseren Druck ΔK_1 aus.

Die Berechnung der Volumänderungen, die diesen Druckänderungen entsprechen, gestaltet sich sehr einfach, wenn man die Druck-Volumenkurve, d. h. die Isotherme des Lösungsmittels, kennt. Denn nach dem oben Gesagten ist die ganze Berechnung aus der Volumänderung des Lösungsmittels möglich. Man hat nämlich ein dem der konzentrierten Lösung gleiches Volumen des Lösungsmittels vom äusseren Druck ΔK_2 auf den äusseren Druck ΔK_1 zu bringen, das zur Verdünnung nötige Volumen des Lösungsmittels aber von dem äußeren Druck Δ auf ΔK_1. Besteht Additivität des Volumens im weiteren Sinne des Wortes, so muss das Volumen der Lösung von der Konzentration C_1 gleich der Summe dieser transformierten Volumina sein[1]).

Die Volumänderungen beim Verdünnen konzentrierter Lösungen

[1]) Tammann loc. cit.

verhalten sich nun qualitativ wirklich so, wie man es erwartet, wenn man annimmt, die Volumänderung sei die Folge des veränderten Binnendruckes[1]). Nur muss man nach Tammann noch einen anderen bis jetzt noch nicht erklärten Einfluß annehmen, der noch eine weitere Volumänderung verursacht, welche dann, da sie nicht berechenbar ist, den Einfluss des Binnendruckes teilweise verdeckt und die ganze geschilderte Bewegung illusorisch macht.

Es schien mir gerechtfertigt, den Grund dieser unerklärten Volumänderung in der Assoziation zu suchen, da ja Tammann hauptsächlich wässerige Lösungen untersuchte, bei denen man durch viele Erfahrungen, die ich hier nicht wiederholen will, gezwungen ist, Hydratation (Solvate) anzunehmen, jene Art der Assoziation also, wo sich die gelösten Moleküle mit mehreren Molekülen des Lösungsmittels assoziieren. Die Frage aber scheint mir auch anderseits nicht einwandfrei lösbar zu sein, solange man als Lösungsmittel eine solche Flüssigkeit nimmt, die in reinem Zustande assoziierte Molekeln besitzt (wie z. B. das Wasser), da ja in solchen Fällen, wo keine Assoziation mit der gelösten Substanz auftritt, wieder Verdünnung des Lösungsmittels und dadurch Spaltung der ursprünglich assoziierten Molekeln des Lösungsmittels auftreten kann. Nimmt man aber zwei Flüssigkeiten, die in unvermischtem Zustande keine assoziierten Molekeln besitzen und möglichst indifferenter Natur sind, damit beim Mischen voraussichtlich keine Anlagerung der verschiedenen Molekeln stattfinde, so muss man aus diesen Flüssigkeiten solche Gemische herstellen können, die sich ganz wie konzentrierte Lösungen fester Substanzen verhalten. Ihre Volumänderungen beim Verdünnen muss man also durch die Änderung des Binnendrucks erklären können zwischen den Grenzen, wo Tammanns Gesetz anwendbar ist und das Volumen der betreffenden Flüssigkeiten nur von dem Gesamtdruck, dem sie ausgesetzt sind, abhängt.

Die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu beweisen, war der Zweck meiner Untersuchungen, d. h. Tammanns Gesetz nicht auf eigentliche Lösungen, sondern vielmehr auf Flüssigkeitsgemische anzuwenden und mit Hilfe dieses Gesetzes die Volumänderung beim Verdünnen konzentrierter Flüssigkeitsgemische zu berechnen. Dabei stellte es sich her-

---

[1]) Um die Beschreibung der Berechnung einfacher zu gestalten, wurde in der Beschreibung der Umstand vernachlässigt, dass sich sowohl reine Lösungsmittel, als auch die Lösungen vor bzw. nach dem Mischen unter atmosphärischem Druck befinden.

aus, dass dieses Gesetz in einem untersuchten Fall auch zur Berechnung der Volumänderung beim Mischen zweier reiner Flüssigkeiten anwendbar ist.

Die Methode also, die ich zu verfolgen hatte, war folgende: Es musste ein geeignetes, nicht assoziiertes Lösungsmittel gesucht werden, dessen Volumänderung in einem grossen Temperatur- und Druckbereiche bekannt ist. Dann mussten andere nicht assoziierte Flüssigkeiten gesucht werden, deren chemisches Verhalten darauf schliessen liess, dass sie mit dem gewählten Lösungsmittel gemischt mit diesem keine komplexe Verbindung bilden. Aus diesen letzteren Flüssigkeiten und dem Lösungsmittel mussten Gemische hergestellt und diese auf ihre Wärmeausdehnung untersucht werden. Aus der Wärmeausdehnung musste sich einerseits ergeben, ob Tammanns Gesetz anwendbar sei und, wenn ja, bis zu welchen Konzentrationsgrenzen. Dies einmal festgestellt, durfte die Wärmeausdehnung der Gemische, mit Hilfe der Isothermen des reinen Lösungsmittels, zur Auswertung des ΔK-Wertes verwendet werden, d. h. zur Auswertung jener Binnendruckänderung, die durch das Mischen bzw. Lösen einer Flüssigkeit verursacht wurde. Hat man einmal diese ΔK-Werte festgestellt, so brauchen wir bloss, was wir oben für Lösungen fester Substanzen beschrieben haben, mutatis mutandis auf Flüssigkeitsgemische anzuwenden, um die Volumänderung beim Verdünnen konzentrierter Gemische berechnen zu können.

Ausser der Wärmeausdehnung dieser Flüssigkeiten musste auch die spezifische Dichte sowohl des Lösungsmittels, als auch der Gemische bestimmt werden, zur Berechnung der Volumina, von denen ja eben die Rede ist.

Um die Berechnung auf oben geschilderte Weise durchführen zu können, war noch die Frage zu klären, ob der Ausdruck „negativer Druck" irgendeinen Sinn hat, ob er realisierbar ist und ob sich das Verhalten der Flüssigkeiten beim Übergang zum negativen Druck nicht sprungweise ändert, d. h. ob ihr Verhalten einfach aus den Daten des positiven Druckes extrapolierbar ist. Hier muss ich auf Meyers[1]) Versuche weisen, der negativen Druck realisiert und gezeigt hat, dass der negative Kompressionskoeffizient von Äthyläther, Wasser und Äthylalkohol derselbe ist wie der positive.

---

[1]) Zur Kenntnis des negativen Druckes in Flüssigkeiten. Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 743—44.

Versuchsmaterial und Anordnung.

Es schien am geeignetsten als Lösungsmittel Äthyläther zu wählen, dessen Volum-Temperatur-Druck-Fläche Amagat[1]) zwischen 0°—198° C und 1—1000 Atm. aufs genaueste bestimmt hat. Äthyläther ist allen Erfahrungen gemäss eine nicht assoziierte Flüssigkeit, die mit einer sehr grossen Zahl organischer Flüssigkeiten in jedem Verhältnis mischbar ist. Es wurden die Flüssigkeitspaare Äthyläther-Äthylenchlorid und Äthyläther-Benzol untersucht, da Äthylenchlorid und Benzol nicht assoziierte, chemisch ziemlich indifferente Stoffe sind, die auf Äthyläther nicht reagieren.

Eine jede der Flüssigkeiten wurde aufs sorgfältigste gereinigt. Äthyläther mit 1%iger Kalilauge geschüttelt, dann mit Wasser wiederholt ausgewaschen, endlich über P_2O_5 getrocknet und wiederholt destilliert. Die Dichte der verschiedenen, durch diese Reinigung gewonnenen Produkte war im Mittelwert 0·73647, der grösste Unterschied war $3 \cdot 10^{-5}$. Dieser Wert der Dichte stimmt mit jenem von Körber[2]) gefundenen aufs beste überein.

Äthylenchlorid wurde mit Kalilauge, nachher mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem $CaCl_2$ getrocknet und wiederholt destilliert.

Benzol puriss. kristallisierbar, thiophenfrei von Merck wurde mit P_2O_5 getrocknet, wiederholt destilliert.

Die Dichten dieser zwei Flüssigkeiten zeigten keine grössere Abweichung von den in der Literatur angegebenen Daten, als diese selbst untereinander.

Der besseren Übersicht halber wurde nicht nur die Wärmeausdehnung von reinem Äthyläther, sondern auch jene von reinem Äthylenchlorid und reinem Benzol bestimmt. Dann wurden aus diesen Flüssigkeiten fünf Mischungen verschiedener Konzentration hergestellt, die etwa 15, 30, 50, 70, 85 Gewichtsprozent Äthylenchlorid bzw. Benzol enthielten. Es wurde die Wärmeausdehnung und -Dichte einer jeden dieser Lösungen zwischen 0°—40° bestimmt. Die Wärmeausdehnung und Dichtebestimmung geschah in einem Dilatometer, das etwa 25 ccm Flüssigkeit fasste und mit zwei senkrechten Kapillarröhren versehen war, deren eine 5 etwa 0·3 ccm

[1]) Mémoires sur l'élasticité et la dilatation des fluids jusqu'aux très hautes pressions. Annales de Chimie et de Physique. 6 Série 29. 1893.

[2]) Körber: Über die beiden Grenzvolumina von Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkt der Temperatur und bei unendlich hohem Druck. Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen 1912, 1—30.

fassende Erweiterungen besass. Die Kapillaren waren in einer Höhe von etwa 25 cm zurückgebogen, damit man das Dilatometer durch Saugen anfüllen konnte, indem man die eine der Kapillaren in die Flüssigkeit eintauchte. Das Volumen des Dilatometers war mit Quecksilber aufs genaueste, bis zur 5. Dezimale des Kubikzentimeters, kalibriert. Der Ausdehnungskoeffizient des Glases ergab sich zu 0·0000280. Die Dichte bzw. Wärmeausdehnungsbestimmung geschah folgendermassen: War das Dilatometer mit einer reinen Flüssigkeit zu füllen, so wurde es leer gewogen, mit Flüssigkeit gefüllt, zugeschmolzen und wieder gewogen.

Bei den Mischungen schien es zweckmässiger, die Mischung selbst im Dilatometer zuzubereiten, da die Konzentration der außerhalb bereiteten Lösung sich bei so flüchtigen Flüssigkeiten, wie es der Äthyläther ist, während des Aufsaugens sehr leicht bedeutend verändert hätte. Das Dilatometer wurde zuerst leer, dann mit der dichteren Flüssigkeit gewogen, endlich die zweite Flüssigkeit aufgesaugt, das Dilatometer zugeschmolzen und wieder gewogen. Die weniger dichte Flüssigkeit wurde sehr behutsam aufgesaugt, damit sie sich über die dichtere schichte, damit aus letzterer während dieser Manipulation nur soviel verloren gehe, wie während des ersten Ansaugens unbedingt verloren gehen muss. Diese Menge war aber jedesmal sehr nahe die gleiche, so dass für sie bei der Konzentrationsberechnung eine Korrektion angebracht werden konnte. Nachdem das Dilatometer gewogen war, wurden die Flüssigkeiten durch heftiges Schütteln miteinander vermischt.

Die Volumbestimmung geschah nicht, indem man das zu einer bestimmten Temperatur gehörige Volumen bestimmte, sondern indem man die Temperatur zwischen 0°—40° derart änderte, dass das Volumen bestimmte Werte annahm. Dieses Verfahren war nämlich durch die Form des Dilatometers gegeben, welche eine genaue Volumbestimmung nur bei jenen Temperaturen ermöglichte, bei denen der Flüssigkeitsmeniskus auch in der mit Erweiterungen versehenen Kapillare in den kapillaren Teil zwischen zwei Erweiterungen zu stehen kam. Nun konnte man mit einiger Übung die Menge der Flüssigkeit leicht so wählen, dass dies bei jeder Temperaturänderung von 9°—10° eintrat und so das Volumen im Intervall von 0°—40° fünfmal zum Ablesen kam, ohne dass die zwei äussersten Temperaturen von 0° bzw. 40° zu weit gelegen wären.

War eine der gewünschten Temperaturen erreicht, so wurde sie eine halbe Stunde konstant erhalten. Dies gelang bis auf eine Ge-

nauigkeit von 0·02° mit folgender Einrichtung: Das Dilatometer stand in einem Wasserbade. Das eigentliche Wasserbad war ein mit Rührer und Asbestdeckel versehenes Glasgefäss, das auf Korkfüssen in einem etwas grösseren Glassgefässe stand, von welchem es auch am oberen Rande durch Korkstücke getrennt war. Auf diese Weise bildete sich zwischen den zwei Gefässen ein verschlossener Luftraum, der das innere Gefäss vor jähen Temperaturschwankungen beschützte. Das ganze kam in einen mit Wasser gefüllten Glastrog zu stehen, in dem die Temperatur des Wassers durch Zufliessen von kaltem bzw. warmem Wasser oder durch Schmelzen von Eis so zu regulieren war, dass es mit einiger Übung durchaus nicht schwer war, das Wasser im inneren Gefäss auf einer Konstanz von 0·02° C eine halbe Stunde lang zu erhalten. Die verschiedenen Volumwerte wurden sowohl bei auf- als auch bei absteigender Temperaturänderung bestimmt.

Hatte man nun einmal das Gewicht und das Volumen der Flüssigkeit, so gestaltete sich die Berechnung der Dichte folgendermaßen:

Die Dichte wurde für jede Temperatur, bei der das Volumen bestimmt wurde, eigens berechnet. Das Gewicht der Flüssigkeit wurde korrigiert, erstens indem es auf den luftleeren Raum umgerechnet wurde, zweitens indem jene Menge der Flüssigkeit, die bei den verschiedenen Temperaturen oberhalb des Meniskus der Flüssigkeit sich in Dampfform befand, in Abzug gebracht wurde. Das Gewicht dieses Dampfes berechnete man leicht mit Hilfe der Gasgleichung, wenn man die Tension der Flüssigkeit bei den verschiedenen Temperaturen und das Volumen des Dampfes kannte.

Diese Tensionswerte sind für Äthyläther und Benzol mehrfach bestimmt worden, sie wurden Landolt-Börnsteins Tabellen entnommen. Für die Tension von Äthylenchlorid dagegen findet man keine Angaben in der Literatur. Sie wurde mit der durch Speranski[1]) modifizierten Gleichung von Bertrand aus den Tensionen zwei verwandter Verbindungen, nämlich aus jenen des Äthylchlorids und aus jenen des Äthylenbromids, berechnet, wobei die grösste Differenz der aus diesen zwei verschiedenen Flüssigkeiten berechneten Tensionen 5 mm war. Die Tension der Gemische wurde als durchaus additiv angenommen, also aus den Tensionen der Komponenten berechnet, wobei in Anbetracht der geringen Dampfmenge, deren Gewicht zu ermitteln war, der Fehler vernachlässigt werden konnte.

---

[1]) Die Formel von Bertrand in ihrer Beziehung zu Verdampfungswärmen von Flüssigkeiten. Zeitschr. f. phys. Chem. 85, 623 (1913).

Das abgelesene Volumen musste erstens wegen der Wärmeausdehnung des Glases korrigiert werden, zweitens aber, da sich die Flüssigkeit in einem zugeschmolzenen Gefässe ausdehnte, sich also unter wechselndem Druck befand, musste ihr Volumen auf 1 Atm. Druck umgerechnet werden. Dies geschah, indem beim Öffnen des Dilatometers die im Dilatometer zurückgebliebene Menge Luft (Volumen und Temperatur) ermittelt wurde und so der Druck bei den verschiedenen Temperaturen durch Heranziehen der Tensionen der Flüssigkeiten berechnet werden konnte. Hatte man aber einmal den in dem Dilatometer bei verschiedenen Temperaturen herrschenden Druck ermittelt, so konnte das Volumen der Flüssigkeit mittels des Kompressionskoeffizienten jener Flüssigkeit, an der das Gemisch konzentrierter war, auf 1 Atm. Druck umgerechnet werden, welches Verfahren durchaus gerechtfertigt erscheint, da die Kompressionskoeffizienten der gebrauchten Flüssigkeiten sehr wenig verschieden sind, die Druckänderung aber immer kleiner als 1 Atm. war.

Aus dem so korrigierten Gewichte und Volumen wurden die Dichten bzw. die Volumina von 1 g Flüssigkeit bei den einzelnen Versuchstemperaturen berechnet und aus diesem Zahlenmaterial mit der Methode der kleinsten Quadrate die Volumina für beliebige Temperaturen bestimmt, mit der Formel $v = v_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$.

Die so ausgeglichenen Werte der Volumina zeigten nur sehr geringes Abweichen von den Versuchsdaten, aber auch zwei verschiedene Versuchsreihen stimmten miteinander aufs beste überein. Die mittlere Abweichung der verschiedenen Versuchsdaten ist 0·00003, die grösste 0·00010.

Berechnungsbeispiel.

Als Beispiel diene das Gemisch Äthyläther-Äthylenchlorid, das 49·875 Gewichtsprozent Äthylenchlorid und 50·125 Gewichtsprozent Äthyläther enthielt.

Herstellung der Lösung.

Das Gewicht des Dilatometers leer, gewogen auf beiden Seiten der Wage, die Gewichte korrigiert	54·0614 g
Gewicht des Dilatometers mit Äthylenchlorid, korrigiert für Gewichtsverlust beim Ansaugen	66·0256 g
Unterschied	11·9642 g
Korrektion für durch Äthylenchlorid ausgedrängte Luft, aus Dichte des Äthylenchlorids und aus seiner Tension berechnet	0·0135 g

Korrektion für Gewichtsverlust der Messinggewichte in Luft	0·0017 g
Gewicht des Äthylenchlorids	11·9760 g
Gewicht des Dilatometers mit Äthyläther angefüllt	78·0436 g
Korrektion für ausgedrängte Luft, aus Volumen des Dilatometers und Volumen der zurückgebliebenen Luft, beim Öffnen bestimmt, berechnet	0·0330 g
Korrektion für Gewichtsverlust der Messinggewichte in Luft	0·0034 g
Gesamtgewicht der Lösung	24·0118 g

Aus diesen Daten berechnet sich die prozentuelle Zusammensetzung der Lösung wie oben angegeben.

Die im Dilatometer zurückgebliebene Luft, beim Öffnen bestimmt, betrug 0·44 ccm, bei 760 mm Druck und 20° C.

Das Volumen wurde bei 38 90°, 28 65°, 28·35°, 19·43°, 18·72°, 10·62°, 10·27° und 9·33° C bestimmt. Es sei die Berechnung der Dichte bei der Temperatur 38 90° wiedergegeben.

Volumen direkt abgelesen	26·8894 ccm
Korrigiert für Ausdehnung des Glases bei 38·90°	26·9037 ccm
Luftraum im Dilatometer	1·04 ccm
Daraus berechneter Druck der 0·44 ccm Luft bei 38 90°	342 mm
Tension des Gemisches bei 38 90°	521 mm
Die Flüssigkeit befindet sich also unter einem Druck von	863 mm
Volumen korrigiert auf 760 mm Druck	26·9042 ccm
Korrektion für das Gewicht des Gemisches durch Abzug der im Dilatometer sich in Dampfform befindlichen Substanz	0·0022 g
Dichte des Gemisches bei 38·90°	0·89241
Volumen 1 g Gemisches bei 38·90°	1·12056

Auf gleiche Weise für die oben angegebenen Temperaturen bestimmten Volumwerte 1 g Gemisches waren folgende:

38·90°	28·65°	28·35°	19·43°	18·72°	10·62°	10·27°	9·33°
1·12056	1·10411	1·10361	1·08974	1·08871	1·07658	1·07609	1·07473

Mit Hilfe einer quadratischen Formel wurden diese Werte mit der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen, wobei sich die Wärmeausdehnung des Gemisches als folgendermassen darstellbar erwies:

$$v = 1{\cdot}06131\,(1 + 0{\cdot}001327\,t + 0{\cdot}0000028\,t^2).$$

Aus dieser Formel berechnet man die spezifischen Volumina bei den Versuchstemperaturen zu:
1·12056 1.10409 1·10361 1·08980 1·08870 1.07660 1·07608 1·07470.

Die relativen Volumina des Gemisches bei den Temperaturen 10°, 20°, 30°, 40° bezogen auf das Volumen bei 0° als auf Einheit berechneten sich zu 1·01355, 1·02765, 1·04232 und 1·05754. Die relativen Volumina des Äthyläthers betragen bei den gleichen Temperaturen unter einem Druck von 150 Atm. 1·01357, 1·02765, 1·04225, 1·05745, bei einem Druck von 200 Atm. aber 1·01293, 1·02638, 1·04044 und 1·05491. Daraus kann man die ΔK-Werte des Gemisches für die nämlichen Temperaturen zu 152, 150, 148 und 148 Atm. berechnen.

Versuchsergebnisse und Berechnung.

Äthyläther.

In Tabelle 1 findet man die Versuchsergebnisse, die sich auf Äthyläther beziehen. Es ist sowohl die Dichte, als auch die Volumina von 1 g Substanz für die Temperaturen 0°, 10°, 20°, 30° und 40° angegeben. Ausserdem sind als Ausdruck der Wärmeausdehnung die relativen Volumina bei 10°, 20°, 30° und 40°, bezogen auf das Volumen bei 0° als Einheit ausgewertet. Die Übereinstimmung dieser Werte mit jenen von Amagat ist gut.

Äthyläther-Äthylenchlorid.

In Tabellen 2, 3, 4, 5, 6 und 7 sind die Werte für Äthylenchlorid und für fünf verschiedene Mischungen von Äthyläther-Äthylenchlorid angegeben. Hier ist, ausser der Dichte, den Volumina von 1 g Flüssigkeit und den relativen Volumina noch der Wert $\Delta K + 1$ angegeben. ΔK hat dieselbe Bedeutung wie auf S. 183, d. h. ΔK bedeutet den Druck, unter welchem die Wärmeausdehnung des Äthyläthers gleich ist mit der Wärmeausdehnung der betreffenden Lösung, berechnet mittels der relativen Volumina bei den Temperaturen 10°, 20°, 30°, 40°, bezogen auf das Volumen bei 0° als auf Einheit. In den Tabellen ist $\Delta K + 1$ angegeben, da die Wärmeausdehnung bei atmosphärischem Druck bestimmt wurde, bzw. auf atmosphärischen Druck umgerechnet wurde.

Um beurteilen zu können, bis zu welchen Konzentrationen ΔK der zur Mischung verbrauchten Menge des Äthylenchlorids proportional ist, bis zu welchen Konzentrationen also Tammanns Gesetz ohne weiteres anwendbar ist, ist für jede Konzentration $100\frac{\Delta K}{c}$ berechnet, wo c die perzentuelle Konzentration an Gramm Äthylenchlorid bedeutet.

Tabelle 1.

Äthyläther.

$$v = 1{\cdot}35786\,(1 + 0{\cdot}0015006\,t + 0{\cdot}00000437\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	40°
Dichte	0·73645	0·72526	0·71378	0·70209	0·69019
Volumen von 1 g Flüssigkeit	1·35785	1·37882	1·40099	1·42432	1·44888
Relative Volumen	1·00000	1·01544	1·03176	1·04895	1·06702
Relative Volumen nach Amagat	1·0000	1·0154	1·0317	1·0489	1·0672

Tabelle 2.

Äthylenchlorid.

$$v = 0{\cdot}78025\,(1 + 0{\cdot}0011109\,t + 0{\cdot}000001696\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	40°
Dichte	1·28164	1·26734	1·25295	1·23847	1·22393
Volumen von 1 g Flüssigkeit	0·78025	0·78905	0·79812	0·80745	0·81704
Relative Volumen	1·00000	1·01128	1·02290	1·03486	1·04715
$\Delta K+1$	—	434	413	423	411

Mittelwert 420 Atm.

Tabelle 3.

14·959 Gewichtsprozent Äthylenchlorid und 85·041 Gewichtsprozent Äthyläther.

$$v = 1{\cdot}26702\,(1 + 0{\cdot}001441\,t + 0{\cdot}00000399\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	40°
Dichte	0·78926	0·77774	0·76596	0·75396	0·74177
Volumen von 1 g Flüssigkeit	1·26701	1·28578	1·30555	1·32633	1·34813
Relative Volumen	1.00000	1·01481	1·03042	1·04682	1·06402
$\Delta K+1$	—	50	43	46	49

Mittelwert 47 Atm.

$$100\,\frac{\Delta K}{c} = 308.$$

Tabelle 4.

30·695 Gewichtsprozent Äthylenchlorid und 69·305 Gewichtsprozent Äthyläther.

$$v = 1{\cdot}17316\,(1 + 0{\cdot}0014007\,t + 0{\cdot}00000315\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	30°
Dichte	0·85240	0·84037	0·82816	0·81580	0·80334
Volumen von 1 g Flüssigkeit	1·17315	1·18995	1·20750	1·22579	1·24467
Relative Volumen	1·00000	1·01432	1·02927	1·04486	1·06107
$\Delta K+1$	—	85	81	87	89

Mittelwert 87 Atm.

$$100\,\frac{\Delta K}{c} = 283.$$

Tabelle 5.

49·875 Gewichtsprozent Äthylenchlorid und 50·125 Gewichtsprozent Äthyläther.

$$v = 1{\cdot}061312\,(1 + 0{\cdot}0013266\,t + 0{\cdot}000002798\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	40°
Dichte	0·94223	0·92936	0·91688	0·90397	0·89096
Volumen von 1 g Flüssigkeit	1·06131	1·07570	1·09066	1·10623	1·12238
Relative Volumen	1·00000	1·01355	1·02765	1·04232	1·05754
$\Delta K+1$	—	152	150	148	148

Mittelwert 150 Atm.

$$100\,\frac{\Delta K}{c} = 300.$$

Tabelle 6.

70·093 Gewichtsprozent Äthylenchlorid und 29·907 Gewichtsprozent Äthyläther.

$$v = 0{\cdot}94644\,(1 + 0{\cdot}0012439\,t + 0{\cdot}00000224\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	40°
Dichte	1·05659	1·04338	1·03004	1·01660	1·00308
Volumen von 1 g Flüssigkeit	0·94644	0·95842	0·97084	0·98367	0·99693
Relative Volumen	1·00000	1·01266	1·02577	1·03933	1·05334
$\Delta K+1$	—	231	231	234	235

Mittelwert 233 Atm.

$$100\,\frac{\Delta K}{c} = 331.$$

Tabelle 7.

85·202 Gewichtsprozent Äthylenchlorid und 14·789 Gewichtsprozent Äthyläther.

$$v = 0{\cdot}86215\,(1 + 0{\cdot}0011702\,t + 0{\cdot}00000212\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	40°
Dichte	1·05989	1·14624	1·13243	1·11847	1·10445
Volumen für 1 g Flüssigkeit	0·86215	0·87242	0·88306	0·89408	0·90543
Relative Volumen	1·00000	1·01191	1·02425	1·03701	1·05020
$\Delta K+1$	—	346	327	321	316

Mittelwert 328 Atm.

$$100\,\frac{\Delta K}{c} = 384.$$

Aus den Versuchsdaten ist zu ersehen, dass sich sowohl reines Äthylenchlorid, als auch sämtliche Äthyläther-Äthylenchloridgemische betreffs Wärmeausdehnung so verhalten, wie Äthyläther unter irgendeinem äusseren Drucke. Die Übereinstimmung der bei verschiedenen

Temperaturen berechneten ΔK-Werte ist so gut, wie sie in Anbetracht der Versuchsfehler sein kann. Die bei mir sowohl als auch bei Amagat vorkommenden Temperaturschwankungen von 0·02° C verursachen im Volumen eine Ungenauigkeit von 0·00003 ccm, desgleichen muss man bei Amagats Volumwerten, da sie nur bis in die vierte Dezimale bestimmt worden sind, mit einer Schwankung von mindestens 0·00005 ccm rechnen. Einer jeden Einheit in der fünften Dezimale der Volumwerte entsprechen in der Wärmeausdehnung ebensoviele Einheiten in der fünften Dezimale, diesen aber mindestens ebensoviele Atmosphären in der Berechnung von ΔK. Man muss also einer möglichen Schwankung bis zu 20 Atm. der ΔK-Werte Rechnung tragen.

Proportionalität besteht zwischen der Konzentration des Äthylenchlorids uud ΔK bis zur Konzentration von 49·880 Gewichtsprozent Äthylenchlorid, bei höheren Werten aber nicht mehr, was daraus zu erkennen ist, dass $100\frac{\Delta K}{c}$ nur bis zu dieser Konzentration konstant ist und dann mit wachsendem c-Werte auch rapide wächst. Die Verhältnisse sind also bis zu dieser Konzentration die gleichen, wie sie von Tammann für konzentrierte Lösungen fester Substanzen festgestellt worden sind. Für diesen Konzentrationsbereich kann man also das auf S. 184 geschilderte Berechnungsverfahren anwenden.

Die Lösungen, die 14·959 bzw. 30·695 Gewichtsprozent Äthylenchlorid enthalten, können so aufgefasst werden, als seien sie aus einer konzentrierten Lösung, die 49·875 Gewichtsprozent Äthylenchlorid enthält, und aus reinem Äthyläther hergestellt. Nennen wir die zur Mischung nötigen Volumen der 49·875 Gewichtsprozent Äthylenchlorid enthaltenden Lösung a bzw. A, die zur Verdünnung nötigen Volumen des reinen Äthyläthers b bzw. B. Die Volumina bzw. A der konzentrierten Lösung werden also aus einem Zustande, in dem sie sich so verhielten, wie Äthyläther unter einem äusseren Drucke von 151 Atm., in einen solchen Zustand übergeführt, in dem sie sich verhalten wie Äthyläther unter einem äusseren Drucke von 48 bzw. 88 Atm. Desgleichen werden die Volumen b bzw. B des Lösungsmittels während des Mischens in einen Zustand übergeführt, in dem sie sich so verhalten wie Äthyläther unter einem Druck von 48 bzw. 88 Atm. Die diesen Änderungen entsprechenden Volumänderungen bekommt man aber naturgemäss aus den Isothermen des Äthyläthers.

Hier muss aber folgendes betont werden: Die durch die Versuchsfehler bedingte Ungenauigkeit der ΔK-Werte würde die Berech-

nung der Volumverminderung ganz illusorisch machen, wenn man die für die verschiedenen Konzentrationen tatsächlich gefundenen ΔK-Werte als Grund der Berechnung nehmen würde. Eine Differenz von einer Atmosphäre kann nämlich in der Volumverminderung einen Fehler von 0·00015 verursachen. Daraus ist ersichtlich, dass ein Versuchsfehler von 20 Atm. eine Schwankung der Volumwerte verursacht, die grösser ist als die beim Verdünnen auftretende Volumverminderung selbst. Gleicht man dagegen die den verschiedenen Konzentrationen entsprechenden ΔK-Werte auf Grund ihrer Proportionalität mit der Konzentration aus, und nimmt man ΔK-Werte, die der Konzentration der betreffenden Lösung streng proportional sind, so ist dieser Fehler zum großen Teil eliminiert. Im folgenden wurde mit dem auf diese Weise ausgeglichenen Werte gerechnet.

Aus Tabellen 8 und 9 ist ersichtlich, dass die auf diese Weise berechneten Volumänderungen von den gefundenen höchstens in der vierten Dezimale verschieden sind, aber auch hier nur eine einzige drei Einheiten erreicht. Die Versuchsfehler können aber sehr leicht einen Unterschied von zwei bis drei Einheiten in der vierten Dezimale verursachen.

Tabelle 8.

Eine Lösung von 14·959 Gewichtsprozent Äthylenchlorid und 85·041 Gewichtsprozent Äthyläther kann so betrachtet werden, als sei sie aus 0·29990 g einer Lösung, die 49·875 Gewichtsprozent Äthylenchlorid enthält, und aus 0·70010 g reinem Äthyläther hergestellt worden. Die Volumänderung dieser Mischung entspricht einer Herabsetzung des äusseren Druckes der konzentrierten Lösung von 148·6 auf 45·3 Atm. nach der Isotherme des Äthyläthers und einer Erhöhung des Druckes des Äthyläthers von 1 auf 45·3 Atm. Die Ergebnisse der Berechnung sind folgende:

		0°	10°	20°	30°	40°
Die zur Mischung gelangenden Volumina von	0·70010 g Äthyläther a	0·95064	0·96531	0·98083	0·99716	1·01436
	0·29990 g Lösung b	0·31829	0·32260	0·32709	0·33176	0·33661
Volumen von 1 g der Mischung additiv berechnet . .	$a+b$	1·26892	1·28791	1·30792	1·32892	1·35083
Die auf gleichen Binnendruck (45·3 Atm.) umgerechneten Volumina	Äthyläther a'	0·94444	0·95852	0·97318	0·98874	1·00500
	Lösung b'	0·32261	0·32740	0·33240	0·33773	0·34336

	0°	10°	20°	30°	40°
Volumen von 1 g d. Mischung aus den auf gleichen Binnendruck (43·3 Atm.) umgerechneten Volumina berechnet . . $a'+b'$	1·26705	1·28592	1·30558	1·32647	1·34836
Volumen von 1 g Mischung gefunden c	1·26701	1·28578	1·30555	1·32633	1·34813
Volumverminderung v. 1 g Flüssigkeit gefunden $a+b-c$	0·00191	0·00213	0·00237	0·00259	0·00270
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit berechnet $a+b-a'-b'$	0·00187	0·00199	0·00234	0·00245	0·00247
Differenz zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung . . . . $c-a'-b'$	−0·00004	−0·00014	−0·00003	−0·00014	−0·00023
Abweichung in Prozenten der Volumverminderung	−2%	−7%	−1%	−5%	−9%

Tabelle 9.

Eine Lösung von 30·695 Gewichtsprozent Äthylenchlorid und 69·305 Gewichtsprozent Äthyläther kann so betrachtet werden, als sei sie aus 0·61538 g einer Lösung, die 49·875 Gewichtsprozent Äthylenchlorid enthält, und 0·38462 g Äthyläther hergestellt worden. Die Volumänderung dieser Mischung entspricht einer Herabsetzung des äusseren Druckes der konzentrierten Lösung von 148·6 auf 91·8 Atm. nach der Isotherme des Äthyläthers und einer Erhöhung des Druckes des Äthyläthers von 1 auf 91·8 Atm. Die Ergebnisse der Berechnung sind folgende:

		0°	10°	20°	30°	40°
Die zur Mischung gelangenden Volumina von	0·38462 g Äthyläther a	0·52227	0·53033	0·53885	0·54782	0·55727
	0·61538 g Lösung b	0·65311	0·66196	0·67116	0·68075	0·69069
Volumen von 1 g der Mischung additiv berechnet . . $a+b$		1·17538	1·19229	1·21001	1·22858	1·24794
Die auf gleichen Binnendruck (91·8 Atm.) umgerechneten Volumina	Äthyläther a'	0·51562	0·52296	0·53065	0·53863	0·54689
	Lösung b'	0·65784	0·66716	0·67696	0·68719	0·69787
Volumen von 1 g d. Mischung aus den auf gleichen Binnendruck (91·8 Atm.) umgerechneten Volumina berechnet . . $a'+b'$		1·17346	1·19012	1·20761	1·22582	1·24476
Volumen von 1 g Mischung gefunden c		1·17315	1·18995	1·20750	1·22579	1·24480

	0°	10°	20°	30°	40°
Volumverminderung v. 1 g Flüssigkeit gefunden $a+b-c$	0·00223	0·00234	0·00251	0·00279	0·00314
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit berechnet $a+b-a'-b'$	0·00192	0·00217	0·00240	0·00276	0·00318
Differenz zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung . . . . $c-a'-b'$	−0·00031	−0·00017	−0·00011	−0·00003	+0·00004
Abweichung in Prozenten der Volumverminderung	−14%	−7%	−4%	−1%	+1%

Hier muss noch betont werden, dass beim Verdünnen einer konzentrierten Lösung die Volumverminderung notwendigerweise die Differenz einer Volumverminderung und einer Volumvergrösserung sei, da die konzentrierte Lösung der Theorie gemäss einer Druckverminderung, das Lösungsmittel aber einer Drucksteigerung ausgesetzt wird, wobei also die zwei Volumänderungen verschiedenen Vorzeichens einander teilweise verdecken. Der Unterschied also, den wir zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung bekommen, bezieht sich auf eine Differenz. Diese Differenz ist mindestens hundertmal kleiner als die Volumwerte, mit denen wir die Berechnung ausführen. Demgemäss müssen verhältnismässig perzentuell kleine Fehler in der Berechnung oder kleine Abweichungen von unseren Annahmen in der Volumverminderung perzentuell grosse Fehler verursachen. Dies in Betracht gezogen kann die Übereinstimmuug zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung als gut bezeichnet werden.

Wir sehen also, dass Tammanns Gesetz zur Berechnung der Volumänderungen beim Verdünnen konzentrierter Lösungen anwendbar ist, dass also diese Volumänderung der beim Verdünnen auftretenden Binnendruckänderung zuzuschreiben sei, oder noch allgemeiner, dass die Volumänderung einer Flüssigkeit zwischen gewissen Grenzen bei konstanter Temperatur nur vom Gesamtdruck abhängig ist.

Benzol.

In Tabellen 10, 11, 12, 13, 14 und 15 sind die Werte für Benzol und fünf verschiedene Mischungen von Äthyläther-Benzol angegeben. Die einzelnen Horizontalreihen haben die nämliche Bedeutung wie bei Äthylenchlorid. Es sind auch wie dort die Werte $100\frac{\Delta K}{c}$ angegeben. Es ist so gut wie bei Äthylenchlorid zu ersehen, dass sich sowohl reines Benzol wie auch sämtliche Äthyläther-Benzolmischungen be-

Tabelle 10.

Benzol.

$$v = 1{\cdot}11250\,(1 + 0{\cdot}0011715\,t + 0{\cdot}000000155\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	40°
Dichte	0·89888	0·88834	0·87777	0·86719	0·85661
Volumen von 1 g Flüssigkeit	1·11250	1·12570	1·13925	1·15315	1·16739
Relative Volumen	1·00000	1·01187	1·02405	1·03654	1·04934
$\Delta K+1$	—	353	340	343	344

Mittelwert 345 Atm.

Tabelle 11.

16·294 Gewichtsprozent Benzol und 83·706 Gewichtsprozent Äthyläther.

$$v = 1{\cdot}31418\,(1 + 0{\cdot}0014371\,t + 0{\cdot}000003355\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	40°
Dichte	0·76093	0·74990	0·73871	0·72738	0·71594
Volumen von 1 g Flüssigkeit	1·31418	1·33351	1·35371	1·37480	1·39678
Relative Volumen	1·00000	1·01471	1·03008	1·04613	1·06285
$\Delta K+1$	—	57	55	60	(75)

Mittelwert 57 Atm.

$$100\,\frac{\Delta K}{c} = 344.$$

Tabelle 12.

29·813 Gewichtsprozent Benzol und 70·187 Gewichtsprozent Äthyläther.

$$v = 1{\cdot}28036\,(1 + 0{\cdot}0013536\,t + 0{\cdot}00000366\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	40°
Dichte	0·78103	0·77032	0·75936	0·74818	0·73679
Volumen von 1 g Flüssigkeit	1·28036	1·29816	1·31690	1·33658	1·35723
Relative Volumen	1·00000	1·01390	1·02854	1·04391	1·06004
$\Delta K+1$	—	119	114	108	103

Mittelwert 111 Atm.

$$100\,\frac{\Delta K}{c} = 369.$$

Tabelle 13.

51·087 Gewichtsprozent Benzol und 48·913 Gewichtsprozent Äthyläther.

$$v = 1{\cdot}22787\,(1 + 0{\cdot}001297\,t + 0{\cdot}00000257\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	40°
Dichte	0·81442	0·80379	0·79303	0·78217	0·77122
Volumen von 1 g Flüssigkeit	1·22787	1·24411	1·26099	1·27850	1·29664
Relative Volumen	1·00000	1·01323	1·02697	1·04123	1·05601
$\Delta K+1$	—	177	177	178	178

Mittelwert 178 Atm.

$$100\,\frac{\Delta K}{c} = 346.$$

Tabelle 14.

69·739 Gewichtsprozent Benzol und 30·261 Gewichtsprozent Äthyläther.

$$v = 1{\cdot}18335\,(1 + 0{\cdot}001226\,t + 0{\cdot}00000238\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	40°
Dichte	0·84506	0·83463	0·82407	0·81340	0·80264
Volumen von 1 g Flüssigkeit	1·18335	1·19814	1·21349	1·22941	1·24589
Relative Volumen	1·00000	1·01250	1·02547	1·03892	1·05285
$\Delta K + 1$	—	249	246	247	245

Mittelwert 247 Atm.

$$100\,\frac{\Delta K}{c} = 353.$$

Tabelle 15.

84·946 Gewichtsprozent Benzol und 15·054 Gewichtsprozent Äthyläther.

$$v = 1{\cdot}14767\,(1 + 0{\cdot}0011965\,t + 0{\cdot}00000185\,t^2)$$

	0°	10°	20°	30°	40°
Dichte	0·87133	0·86087	0·85035	0·83979	0·82919
Volumen von 1 g Flüssigkeit	1·14767	1·16161	1·17598	1·19078	1·20599
Relative Volumen	1·00000	1·01215	1·02467	1·03756	1·05082
$\Delta K + 1$	—	299	302	296	298

Mittelwert 299 Atm.

$$100\,\frac{\Delta K}{c} = 351.$$

treffs Wärmeausdehnung so verhalten, wie Äthyläther unter einem bestimmten äusseren Druck. $100\,\frac{\Delta K}{c}$ hat für sämtliche Gemische sowohl, als auch für reinen Benzol den nämlichen, also einen konstanten Wert. Proportionalität zwischen gelöstem Stoff und Binnendruckänderung besteht also bis zur Konzentration von 100%igem Benzol. Dies bedeutet, dass nicht nur die einzelnen Lösungen bzw. Gemische, sondern auch einzelne reine Flüssigkeiten so betrachtet werden können, als seien sie betreffs ihrer Volumänderungen Wärmeänderungen gegenüber mit einer Grundflüssigkeit (hier Äthyläther) vergleichbar, von der sie sich nur durch ihren Binnendruck unterscheiden.

Im Falle des Benzols haben wir Gelegenheit uns zu überzeugen, ob sich diese Flüssigkeit Druckänderungen gegenüber auch so verhält, wie man es aus der Wärmeausdehnung erwartet, ob also die Kompressibilität des Benzols die nämliche ist, wie jene des Äthyläthers unter einem Drucke von 350 Atm., unter jenem Drucke also, welchen wir aus der Wärmeausdehnung des Benzols als den ΔK-Wert des Benzols ausgewertet haben.

Das Verhalten des Benzols äusseren Druckänderungen gegenüber hat Essex[1]) bestimmt. Er bestimmte das Volumen des Benzols bei den Temperaturen 0°, 20°, 40°, 60°, 80°, 100° und 120° bei den Drucken 500, 1000 und 1500 kg/qcm, d. h. bei 484, 968 und 1452 Atm.

Es musste also untersucht werden, wievieler Atmosphären weiteren Druckes es bedarf, um 1 ccm Äthyläther, der sich unter einem Drucke von 350 Atm. befindet, um soviel zu komprimieren, wie 500 kg/qcm = 484 Atm. 1 ccm Benzol komprimieren.

Um diesen Vergleich anstellen zu können, musste ich die Genauigkeit der Volumwerte des Benzols unter dem Drucke von 484 Atm. näher untersuchen. Ich wählte dazu ein Koordinatensystem, in dem die X-Achse die Temperatur, die Y-Achse die oben genannten Volumina darstellte. Beim Auftragen der entsprechenden Volumwerte stellte es sich heraus, dass sie nicht sehr gleichmässig sind, sondern vielmehr von der wahrscheinlichsten Kurve, die man durch sie ziehen konnte, grosse Abweichungen aufweisen. Ich versuchte also vermittels der Methode der kleinsten Quadrate diese Werte durch eine Kurve $v = v_0 (1 + at + bt^2 + ct^3)$ auszugleichen, welche Kurve alle bis jetzt untersuchten Isobaren mit genügender Genauigkeit darstellt. Die auf diese Weise ausgeglichenen Volumwerte waren, verglichen mit den von Essex direkt bestimmten, die folgenden:

	20°	40°	60°	80°	100°
Volumen des Benzols unter 484 Atm. Druck nach Essex	0·9862	1·0048	1·0190	1·0444	1·0651
Volumen des Benzols unter 484 Atm. Druck berechnet .	0·9858	1·0025	1·0201	1·0398	1·0628
Unterschied	− 0·0004	− 0·0023	+ 0·0011	− 0·0046	− 0·0023

Als Einheit wurde das Volumen des Benzols bei 0° und 1 Atm. Druck gewählt.

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, dass die Volumwerte bis in die dritte Dezimale unsicher sind. Dies kann sie aber für unsere Zwecke beinahe unbrauchbar machen, da ja hier der Versuchsfehler so gross ist, wie die Volumverminderung selbst, zu deren Berechnung wir die Kompressibilität bestimmen wollten.

In folgender Tabelle sind unter I bzw. II die Volumwerte des Benzols unter 1 und unter 484 Atm. Druck angegeben, unter III jene Drucke, deren es bedarf, um das gleiche Volumen Äthyläther, das unter

[1]) Essex: Die Volumflächen des flüssigen Benzols und Phenols, des festen Benzols, Naphthalins und des Chlornatriums. Zeitschr. f. anorg. Chemie 88, 189—233 (1914).

einem äusseren Drucke von 350 Atm. (350 ist der ΔK-Wert des reinen Benzols) steht, in gleichem Masse zu komprimieren wie das Benzol. Endlich ist unter IV die Differenz von 484 Atm. und diesen Werten gebildet und unter V in Prozenten der 484 Atm. ausgedrückt. Das heisst, es ist die Differenz der Kompressibilität in Prozent der zur Hervorbringung einer bestimmten Volumverminderung nötigen Atmosphären ausgedrückt.

	20°	40°	60°
I.	1·0246	1·0498	1·0772
II.	0·9858	1·0025	1·0201
III.	411	442	470
IV.	— 73	— 42	— 14
V.	— 15%	— 9%	— 3%

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass der Unterschied der fraglichen Kompressibilitäten nicht gross ist und mit steigender Temperatur zu verschwinden scheint. Es wäre nicht richtig, aus dieser Regelmässigkeit irgendwelche Folgerungen zu ziehen, da sie die Folge der Unsicherheit der Volumwerte des Benzols sein kann.

Es ist also nur soviel festzustellen, dass sich die Kompressibilität des Benzols sehr nahe so verhält wie jene des Äthyläthers unter einem äusseren Drucke von 351 Atm. Ich versuchte also die Volumverminderung beim Herstellen von verschiedenen Gemischen von reinem Benzol und Äthyläther auf Grund der Volum-Temperatur-Druck-Fläche des Äthyläthers auf oben geschilderte Weise auszurechnen, indem ich einen von 0%—20% variierenden Unterschied der Kompressibilität des Benzols annahm. Dabei stellte es sich heraus, dass die berechneten Volumverminderungen mit den bestimmten nur in dem Falle übereinstimmten, wo dieser Unterschied 0% war, d. h. wo Tammanns Gesetz als gültig genommen wurde, also wo die Annahme gemacht wurde, die Volumänderungen des Benzols seien sowohl Temperatur, als auch Druckänderungen gegenüber die nämlichen wie jene des Äthyläthers unter einem äusseren Drucke von 350 Atm. (Tab. 16, 17, 18, 19 und 20).

Die Bedeutung der einzelnen Horizontalreihen ist hier die nämliche wie beim Äthylenchlorid, nur habe ich hier noch einige Zahlen hinzugefügt, um über die mögliche Genauigkeit der Methode einen Begriff zu geben. Bei der Berechnung der ΔK-Werte ist nämlich folgendes zu bemerken: Die Wärmeausdehnungswerte des Äthyläthers nach den Isobaren von Amagat zeigen bei 100 Atm. Druck eine Unregelmässigkeit, die mit wachsender Temperatur abnimmt. Die Folge

dieser Unregelmässigkeit ist in Tabelle 12 der abnorm hohe Wert von $100\frac{\Delta K}{c}$. Nähme man den Wert ΔK, den man bei 40° erhält, so würde sich $100\frac{\Delta K}{c}$ zu 342 berechnen. Der genaue Wert von $100\frac{\Delta K}{c}$ dürfte also niedriger ausfallen als wir ihn berechnet haben, und zwar dürfte er aller Wahrscheinlichkeit nach um 344 liegen. Es wurde also einerseits die Volumverminderung beim Mischen von reinem Benzol mit reinem Äthyläther, berechnet unter der Annahme, der ΔK-Wert des reinen Benzols betrage 350 Atm., andererseits aber die nämliche Berechnung durchgeführt unter der Annahme, dieser Wert sei 344 Atm. Diese Werte miteinander verglichen geben auch ein Bild davon, welchen Fehler die Schwankungen der $100\frac{\Delta K}{c}$-Werte verursachen können.

Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gefundenen ist in Tabelle 17, 18 und 19, also bei den mittleren Konzentrationen sehr gut, dagegen in Tabelle 20, also bei grosser Benzolkonzentration, nur bei den höheren Temperaturen befriedigend und in Tabelle 16, also bei kleiner Benzolkonzentration, bei allen Temperaturen gleich schwach.

Tabelle 16.

Mischung von 0·16294 g Benzol und 0·83706 g Äthyläther. Die Volumänderung dieser Mischung entspricht einer Herabsetzung des äusseren Druckes des Benzols von 351 bzw. 346 auf 58·0 bzw. 57·2 Atm. nach der Isotherme des Äthyläthers und einer Erhöhung des Druckes des Athyläthers von 1 auf 58·0 bzw. 57·2 Atm. Die Ergebnisse der Berechnung sind folgende:

		0°	10°	20°	30°	40°
Die zur Mischung gelangenden Volumina	0·83706 g Äthyläther a	1·13663	1·15415	1·17271	1·19224	1·21280
	0·16294 g Benzol b	0·18127	0·18342	0·18563	0·18789	0·19021
Volumina von 1 g der Mischung additiv berechnet . .	$a+b$	1·31790	1·33757	1·35834	1·38013	1·40301
A. Die auf gleichen Binnendruck (58·0 Atm.) umgerechneten Volumina	Äthyläther a'	1·12724	1·14383	1·16112	1·17941	1·19847
	Benzol b'	0·18752	0·19027	0·19318	0·19611	0·19946
Volumen von 1 g der Mischung berechnet	$a'-b'$	1·31476	1·33410	1·35430	1·37562	1·39793
Volumen von 1 g der Mischung gefunden	c	1·31418	1·33351	1·35371	1·37480	1·39678

		0°	10°	20°	30°	40°
Volumverminderung v. 1 g Flüssigkeit gefunden $a+b-c$		0·00272	0·00406	0·00463	0·00583	0·00623
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit berechnet $a+b-a'-b'$		0·00314	0·00347	0·00404	0·00451	0·00508
Differenz zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung . . . $c-a'-b'$		−0·00058	−0·00059	−0·00059	−0·00082	−0·00115
Abweichung in Prozenten der Volumverminderung		−16%	−15%	−13%	−15%	−18%
B. Die auf gleichen Binnendruck (57·2 Atm.) umgerechneten Volumina	Äthyläther a''	1·12738	1·14398	1·16129	1·17960	1·19868
	Benzol b''	0·18742	0·19017	0·19307	0·19609	0·19934
Volumen von 1 g der Mischung berechnet . . . . . $a''-b''$		1·31480	1·33415	1·35436	1·37569	1·39802
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit berechnet $a+b-a''-b''$		0·00310	0·00342	0·00398	0·00444	0·00499
Differenz zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung . . $c-a''-b''$		−0·00062	−0·00064	−0·00064	−0·00089	−0·00124
Abweichung in Prozenten der Volumverminderung		−17%	−16%	−14%	−17%	−20%

Tabelle 17.

Mischung von 0·29813 g Benzol und 0·70187 g Äthyläther. Die Volumänderung dieser Mischung entspricht einer Herabsetzung des äusseren Druckes des Benzols von 351 bzw. 346 auf 105·3 bzw. 103·9 Atm. nach der Isotherme des Äthyläthers und einer Erhöhung des äusseren Druckes des Äthyläthers von 1 auf 105·3 bzw. 103·9 Atm. Die Ergebnisse der Berechnung sind folgende:

		0°	10°	20°	30°	40°
Die zur Mischung gelangenden Volumina von	0·70187 g Äthyläther a	0·95304	0·96775	0·98331	0·99969	1·01692
	0·29813 g Benzol b	0·33167	0·33560	0·33964	0·34379	0·34803
Volumina der Mischung additiv berechnet . . . . . $a+b$		1·28471	1·30335	1·32295	1·34348	1·36495
A. Die auf gleichen Binnendruck (105·3 Atm.) umgerechneten Volumina	Äthyläther a'	0·93926	0·95248	0·96634	0·98064	0·99539
	Benzol b'	0·34096	0·34573	0·35082	0·35601	0·36151
Volumen von 1 g der Mischung berechnet . . . . . $a'+b'$		1·28022	1·29821	1·31716	1·33665	1·35690

		0°	10°	20°	30°	40°
Volumen gefunden	c	1·28036	1·29816	1·31690	1·33658	1·35723
Volumverminderung v. 1 g Flüssigkeit gefunden.	$a+b-c$	0·00435	0·00519	0·00605	0·00690	0·00772
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit berechnet	$a+b-a'-b'$	0·00449	0·00514	0·00579	0·00683	0·00805
Differenz zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung . . .	$c-a'-b'$	+0·00014	−0·00005	−0·00026	−0·00007	+0·00033
Abweichung in Prozenten der Volumverminderung		+3%	−1%	−4%	−1%	+4%
B. Die auf gleichen Binnendruck (103·9 Atm.) umgerechneten Volumina: Äthyläther	a''	0·93946	0·95270	0·96658	0·98091	0·99576
Benzol	b''	0·34082	0·34559	0·35066	0·35583	0·36133
Volumen von 1 g der Mischung berechnet	$a''+b''$	1·28028	1·29829	1·31724	1·33674	1·35703
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit berechnet	$a+b-a''-b''$	0·00443	0·00508	0·00571	0·00674	0·00792
Differenz zwischen berechneter und gefundener Volumververminderung .	$c-a''-b''$	+0·00008	−0·00011	−0·00034	−0·00016	+0·00020
Abweichung in Prozenten der Volumverminderung		+2%	−2%	−6%	−2%	+3%

Tabelle 18.

Mischung von 0·51087 g Benzol und 0·48913 g Äthyläther. Die Volumänderung dieser Mischung entspricht einer Herabsetzung des äusseren Druckes des Benzols von 351 bzw. 346 auf 179·8 bzw. 177·3 Atm. nach der Isotherme des Äthyläthers, und einer Erhöhung des äusseren Druckes des Äthyläthers von 1 auf 179·8 bzw. 177·3 Atm. Die Ergebnisse der Berechnung sind folgende:

			0°	10°	20°	30°	40°
Die zur Mischung gelangenden Volumina von	0·48913 g Äthyäther	a	0·66420	0·67442	0·68527	0·69668	0·70869
	0·51087 g Benzol	b	0·56835	0·57508	0·58201	0·58911	0·59639
Volumen von 1 g Mischung berechnet		$a+b$	1·23255	1·24950	1·26728	1·28579	1·30508
A. Die auf gleichen Binnendruck (179·8 Atm.) umgerechneten Volumina: Äthyläther		a'	0·64866	0·65721	0·66612	1·67537	0·68480
Benzol		b'	0·57897	0·58657	0·59463	0·60288	0·61155

		0°	10°	20°	30°	40°
Volumen von 1 g der Mischung berechnet	$a'+b'$	1·22763	1·24378	1·26075	1·27825	1·29635
Volumen von 1 g gefunden	c	1·22787	1·24411	1·26099	1·27850	1·29664
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit gefunden	$a+b-c$	0·00468	0·00539	0·00629	0·00729	0·00844
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit berechnet	$a+b-a'-b'$	0·00492	0·00572	0·00653	0·00754	0·00873
Differenz zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung. . .	$c-a'-b'$	+0·00024	+0·00033	+0·00024	+0·00025	+0·00029
Abweichung in Prozenten der Volumverminderung		+5%	+6%	+4%	+3%	+3%
B. Die auf gleichen Binnendruck (177·3 Atm.) umgerechneten Volumina: Äthyläther	a''	0·64890	0·65747	0·66641	0·67568	0·68516
B. Die auf gleichen Binnendruck (177·3 Atm.) umgerechneten Volumina: Benzol	b''	0·57882	0·58643	0·59447	0·60269	0·61137
Volumen von 1 g der Mischung berechnet	$a''+b''$	1·22772	1·24390	1·26088	1·27837	1·29653
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit berechnet	$a+b-a''-b''$	0·00483	0·00560	0·00640	0·00742	0·00855
Differenz zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung . .	$c-a''-b''$	+0·00015	+0·00021	+0·00011	+0·00013	+0·00011
Abweichung in Prozenten der Volumverminderung		+3%	+4%	+2%	+2%	+1%

Tabelle 19.

Mischung von 0·69739 g Benzol und 0·30261 g Äthyläther. Die Volumänderung dieser Mischung entspricht einer Herabsetzung des äusseren Druckes des Benzols von 351 bzw. 346 auf 245·1 bzw. 241·6 Atm. nach der Isotherme des Äthyläthers und einer Erhöhung des äusseren Druckes des Äthyläthers von 1 auf 245·1 bzw. 241·6 Atm. Die Ergebnisse der Berechnung sind folgende:

		0°	10°	20°	30°	40°
Die zur Mischung gelangenden Volumina von 0·30261 g Äthyläther	a	0·41091	0·41724	0·42395	0·43101	0·43844
Die zur Mischung gelangenden Volumina von 0·69739 g Benzol	b	0·77584	0·78505	0·79450	0·80420	0·81413
Volumen von 1 g Mischung additiv berechnet . .	$a+b$	1·18675	1·20229	1·21845	1·23521	1·25257

		0°	10°	20°	30°	40°
A. Die auf gleichen Binnendruck (245·1 Atm.) umgerechneten Volumina	Äthyläther a'	0·39835	0·40334	0·40852	0·41388	0·41932
	Benzol b'	0·78454	0·79434	0·80466	0·81522	0·82627
Volumen von 1 g der Mischung berechnet . . . . . $a'+b'$		1·18289	1·19768	1·21318	1·22910	1·24559
Volumen von 1 g gefunden c		1·18335	1·19814	1·21349	1·22941	1·24588
Volumverminderung v. 1 g Flüssigkeit gefunden $a+b-c$		0·00340	0·00415	0·00496	0·00580	0·00668
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit berechnet $a+b-a'-b'$		0·00386	0·00461	0·00527	0·00611	0·00698
Differenz zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung. . . $c-a'-b'$		+0·00046	+0·00046	+0·00031	+0·00031	+0·00030
Abweichung in Prozenten der Volumverminderung		+14%	+11%	+6%	+5%	+4%
B. Die auf gleichen Binnendruck (241·6 Atm.) umgerechneten Volumina	Äthyläther a''	0·39853	0·40354	0·40874	0·41413	0·41960
	Benzol b''	0·78440	0·79429	0·80453	0·81507	0·82615
Volumen von 1 g der Mischung berechnet. . . . . $a''+b''$		1·18293	1·19783	1·21327	1·22920	1·24575
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit berechnet $a+b-a''-b''$		0·00382	0·00446	0·00518	0·00601	0·00682
Differenz zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung . . $c-a''-b''$		+0·00042	+0·00031	+0·00022	+0·00021	+0·00014
Abweichung in Prozenten der Volumverminderung		+12%	+7%	+4%	+4%	+2%

Tabelle 20.

Mischung von 0·84946 g Benzol und 0·15054 g Äthyläther. Die Volumänderung dieser Mischung entspricht einer Herabsetzung des äusseren Druckes des Benzols von 351 bzw. 346 auf 298·3 bzw. 294·1 Atm. nach der Isotherme des Äthyläthers und einer Erhöhung des äusseren Druckes des Äthyläthers von 1 auf 298·3 bzw. 294·1 Atm. Die Ergebnisse der Berechnung sind folgende:

		0°	10°	20°	30°	40°
Die zur Mischung gelangenden Volumina von	0·15054 g Äthyläther a	0·20440	0·20758	0·21093	0·21446	0·21814
	0·84946 g Benzol b	0·94502	0·95623	0·96775	0·97955	0·99165

		0°	10°	20°	30°	40°
Volumen von 1 g Mischung additiv berechnet . .	$a+b$	1·14942	1·16381	1·17868	1·19401	1·20979
A. Die auf gleichen Binnendruck (298·3 Atm.) umgerechneten Volumina: Äthyläther	a'	0·19702	0·19944	0·20193	0·20447	0·20703
A. Die auf gleichen Binnendruck (298·3 Atm.) umgerechneten Volumina: Benzol	b'	0·95014	0·96164	0·97377	0·98590	0·99873
Volumen von 1 g der Mischung berechnet	$a'+b'$	1·14716	1·16108	1·17570	1·19037	1·20576
Volumen von 1 g gefunden	c	1·14767	1·16161	1·17598	1·19078	1·20599
Volumverminderung v. 1 g Flüssigkeit gefunden	$a+b-c$	0·00175	0·00220	0·00270	0·00323	0·00380
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit berechnet	$a+b-a'-b'$	0·00226	0·00273	0·00298	0·00364	0·00403
Differenz zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung . .	$c-a'-b'$	+0·00051	+0·00053	+0·00028	+0·00041	+0·00023
Abweichung in Prozenten der Volumverminderung		+29%	+24%	+10%	+13%	+6%
B. Die auf gleichen Binnendruck (294·1 Atm.) umgerechneten Volumina: Äthyläther	a''	0·19715	0·19958	0·20209	0·20464	0·20721
B. Die auf gleichen Binnendruck (294·1 Atm.) umgerechneten Volumina: Benzol	b''	0·95016	0·96170	0·97382	0·98593	0·99880
Volumen von 1 g der Mischung berechnet.	$a''+b''$	1·14731	1·16128	1·17591	1·19057	1·20601
Volumverminderung von 1 g Flüssigkeit berechnet	$a+b-a''-b''$	0·00211	0·00253	0·00277	0·00344	0·00378
Differenz zwischen berechneter und gefundener Volumverminderung . .	$c-a''-b''$	+0·00036	+0·00033	+0·00007	+0·00021	−0·00002
Abweichung in Prozenten der Volumverminderung		+21%	+15%	+3%	+6%	−1%

Es ist zu ersehen, dass die Annahme, das Volumen einer Flüssigkeit sei allein von ihrem Gesamtdruck abhängig, in diesem Falle auch zur Berechnung der Volumänderung, die beim Mischen von reinem Äthyläther mit reinem Benzol auftritt, genügend ist. Man kann noch bemerken, dass sich also in diesem Beispiel Benzol durchaus so verhält, wie Äthyläther unter einem anderen Gesamtdruck, d. h. mit einem anderen Binnendruck.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Wärmeausdehnung des Äthylenchlorids und des Benzols bestimmt und gefunden, sie sei im Temperaturbereiche 0°—40° die nämliche wie jene des Äthyläthers unter einem äusserem Drucke von 420 bzw. 350 Atm.

2. Es wurde die Wärmeausdehnung von Gemischen von Äthyläther, Äthylenchlorid und Äthyläther-Benzol von verschiedenen Konzentrationen bestimmt und gefunden, sie seien gleich mit der Wärmeausdehnung des Äthyläthers unter bestimmtem äusseren Drucke. Diese Drucke waren bei Äthylenchlorid bis zu 49·875 Gewichtsprozent Äthylenchlorid, bei Benzol aber bis zu 100 Gewichtsprozent Benzol der Konzentration des Äthylenchlorids bzw. des Benzols proportional.

3. Es wurde mit Anwendung von Tammanns Gesetz der konzentrierten Lösungen die Volumverminderung beim Verdünnen einer äthylenchloridreicheren Äthylätherlösung mit Äthyläther berechnet und gefunden, sie sei mit der experimentell bestimmten Volumänderung nahe gleich.

4. Es wurde die Kompressibilität des Benzols mit jener des Äthyläthers unter 350 Atm. auf Grund von Essex' Bestimmungen verglichen und gefunden, dass sie zwar nahe gleich seien, aber die Grösse der Abweichung wegen Unsicherheit der Kompressionswerte des Benzols nicht genau bestimmbar sei.

5. Es wurde die Volumverminderung beim Mischen von Äthyläther mit Benzol berechnet unter der Annahme, die zwei Flüssigkeiten seien nur betreffs ihrer Binnendrucke verschieden voneinander und von ihren Mischungen, die Volumänderung sei aber überhaupt nur vom Gesamtdruck abhängig, dem eine Flüssigkeit ausgesetzt ist (äusserer Druck + Binnendruck). Die berechneten Werte waren mit den experimentell bestimmten nahe gleich, einzelne Fälle ausgenommen.

Es ist meine traurige Pflicht und die aufrichtigste Äusserung meiner Gefühle, wenn ich mich an dieser Stelle mit tiefstem Dankgefühl des verstorbenen Prof. Franz Tangl erinnere, der mir in meiner Arbeit mit Rat seines viel umfassenden Geistes beistand.

Piezochemische Studien XVI.

Experimentelle Prüfung des Braunschen Gesetzes auf elektrischem Wege.

Von

Ernst Cohen, C. W. G. Hetterschij und A. L. Th. Moesveld.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 19.)

Einleitung.

1. Vor kurzem[1]) wurde von Ernst Cohen und Moesveld der experimentelle Beweis erbracht, dass die von F. Braun 1886 aufgestellte Gleichung, die den Einfluss äusseren (gleichförmigen) Druckes auf das Lösungsgleichgewicht beschreibt, innerhalb der wahrscheinlichen Versuchsfehler der Erfahrung entspricht.

Dabei handelte es sich um die möglichst exakte Bestimmung der Grössen $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$, $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\pi$, ΔV und Q in der Braunschen Gleichung:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T : \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\pi = - T\frac{\Delta V}{Q}.$$

Hierin ist T die (absolute) Versuchstemperatur, $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$ der Druckkoeffizient der Löslichkeit des untersuchten Stoffes bei konstanter Temperatur, $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\pi$ der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit bei konstantem Drucke und T^0, ΔV die fiktive Volumänderung, die den Lösungsakt einer bestimmten Gewichtsmenge des gelösten Stoffes in einer unendlich grossen Menge des Lösungsmittels (bei der Temperatur T und 1 Atm. Druck) begleitet, während Q die diesem Vorgange entsprechende

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919).

Wärmetönung (fiktive Lösungswärme mit dem entgegengesetzten Vorzeichen) darstellt.

2. Während nun die von Cohen und Moesveld in der genannten Abhandlung beschriebenen Methoden zur Feststellung von $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$, $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\pi$ und ΔV sich ohne besondere Mühe auch auf Elektrolyte anwenden lassen, stösst man hier auf grosse Schwierigkeiten, wenn es sich um die Bestimmung von Q handelt, die bereits in der genannten Arbeit erwähnt wurden[1]).

Zweck vorliegender Untersuchung war, darzutun, dass dieser Übelstand sich durch Anwendung geeigneter elektrischen Methoden umgehen lässt. Dabei wird sich gleichfalls ergeben, dass auch der Wert von $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$ sowie derjenige von ΔV sich auf elektrischem Wege ermitteln lässt. Die so gefundenen Werte für die in der Braunschen Gleichung eine Rolle spielenden Grössen lassen sich dann in geeigneter Weise zur Prüfung der Richtigkeit derselben heranziehen.

Theoretisches.

A. Die Bestimmung von $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$.

3. Diese wurde nach dem von Ernst Cohen und L. R. Sinnige[2]) ausgearbeiteten elektrischen Verfahren ausgeführt.

Handelt es sich um die Prüfung des Braunschen Gesetzes im Falle eines Salzes, das in Lösung die Kationen K, die Anionen A liefert, so denken wir uns zwei galvanische Ketten, die nach dem Schema:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation K	Bei T^0 und 1 Atm. Druck gesättigte Lösung des Salzes KA in Gegenwart der festen Phase des Salzes	Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Anion A	(α-Kette)

und:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation K	Bei T^0 und 1 Atm. Druck gesättigte Lösung des Salzes KA ohne feste Phase des Salzes	Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Anion A	(β-Kette).

gebaut sind.

Für die α-Kette gilt bei T^0 und dem Drucke π folgende Beziehung:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\alpha = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\beta + \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{T,\pi} \times \left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T. \quad (1)$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell § 7.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 102 (1909).

Hierin ist E die E. K. der genannten Ketten und x die Konzentration des Elektrolyten.

Aus (1) ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T = \frac{\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\alpha - \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\beta}{\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{T,\pi}}. \tag{2}$$

Der gesuchte Wert von $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$ lässt sich demnach feststellen durch Messung der Druckkoeffizienten der E. K. der α- bzw. der β-Kette und Bestimmung des Konzentrationskoeffizienten der E. K. von Ketten, die nach dem Schema der β-Ketten zusammengesetzt sind.

B. Die Bestimmung von $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\pi$.

4. Durch Ausführung direkter Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen lässt dieser Wert sich ohne weiteres ermitteln.

C. Die Bestimmung von ΔV.

5. Zwei ganz verschiedene Wege führen hier zum Ziel.

Der erste, volumetrische, wurde in unserer Abhandlung Piezochemische Studien XV[1]) ausführlich beschrieben und befolgt. Da nach den dort erörterten Ausführungen

$$\Delta V = v_{x_1} + (1 - x_1)\left(\frac{dv_x}{dx}\right)_{x=x_1} - v_s \tag{3}$$

ist, handelt es sich darum, jeden der Terme des zweiten Gliedes der Gleichung experimentell zu ermitteln. Hierin ist x_1 die Sättigungskonzentration des betreffenden Salzes bei der Versuchstemperatur T^0, v_{x_1} das spezifische Volumen der bei T^0 gesättigten Lösung, v_s das spezifische Volumen des festen Salzes bei T^0.

6. Aber auch auf elektrischem Wege lässt ΔV sich ermitteln, und zwar auf Grund folgender Überlegung:

Für unsere α-Kette gilt[2]):

$$-\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T,e}\right]_\alpha = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{T,\pi}\right]_\alpha. \tag{4}$$

Hierin ist $\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{T,\pi}$ die Volumänderung, die das in ihr vorhandene

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell §§ 65 ff.

[2]) Vgl. Ernst Cohen und L. R. Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909).

System erfährt, wenn wir bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke die Elektrizitätsmenge eins hindurchgehen lassen.

Für unsere β-Kette gilt:

$$-\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T,c}\right]_\beta = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{T,\pi}\right]_\beta. \tag{5}$$

Aus (4) und (5) ergibt sich:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T,c}\right]_\alpha - \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T,c}\right]_\beta = -\left[\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{T,\pi}\right]_\alpha + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{T,\pi}\right]_\beta. \tag{6}$$

Nun ist aber[1]) das zweite Glied der Gleichung (6) nichts anderes als die fiktive Volumänderung pro Grammäquivalent, die den Lösungsakt in der bei T^0 gesättigten Lösung begleitet, d. h. somit:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T,c}\right]_\alpha - \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T,c}\right]_\beta = \Delta V. \tag{7}$$

Die fiktive Volumänderung lässt sich somit ermitteln durch Bestimmung der Druckkoeffizienten der E.K. der α- und β-Kette.

D. Die Bestimmung von Q.

7. Hier können ohne weiteres die von Ernst Cohen und H. R. Bruins[2]) beschriebenen elektrischen Methoden zur Bestimmung fiktiver Lösungswärmen Anwendung finden.

Nach ihren Ausführungen ist:

$$(Q)_{T^0} = T\left[\left(\frac{dE}{dT}\right)_\alpha - \left(\frac{dE}{dT}\right)_\beta\right] \tag{8}$$

oder auch:

$$(Q)_{T^0} = T\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_T \cdot \frac{dx}{dT}, \tag{9}$$

d. h. Q lässt sich nach zwei experimentell verschiedenen Verfahren ermitteln.

8. Da $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$ in Gleichung (2) und ΔV in Gleichung (7) Funktionen von $\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_\alpha$ und $\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_\beta$ sind, ist es selbstverständlich, dass man entweder $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$ oder ΔV auf elektrischem Wege ermittelt, falls es sich um eine Prüfung der Braunschen Gleichung handelt. Wie sich im experi-

[1]) Vgl. Ernst Cohen und H. R. Bruins, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918), speziell § 7.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918), speziell §§ 6 und 18.

mentellen Teil zeigen wird, haben wir ΔV auf volumchemischem, $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$ auf elektrischem Wege bestimmt.

Experimentelles.

Wahl des zu untersuchenden Systems und Darstellung der reinen Komponenten.

9. Da die früheren Untersuchungen von Ernst Cohen und Bruins[1]) ergeben hatten, dass Jodkadmiumketten, die nach dem auf S. 211 gegebenen Schema zusammengesetzt sind, sich vorzüglich zu genauen Messungen eignen, wählten wir das System Jodkadmium-Wasser zur Prüfung der Braunschen Gleichung. Die Reindarstellung der Komponenten erfolgte auf dem in der genannten Abhandlung beschriebenen Wege.

A. Die Bestimmung von $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$.

10. Wir stellten uns vier α-Ketten sowie auch vier β-Ketten her in der früher[1]) beschriebenen Art und Weise. Dabei ist zu bemerken, dass die bei 30°00 C. gesättigte Lösung von CdJ_2 ohne Bodenkörper, die in die β-Ketten gegeben wurde, sowohl durch direktes Einwägen wie durch Schütteln des Salzes mit Wasser bis zur Sättigung und nachherigem Filtrieren durch Baumwolle hergestellt wurde.

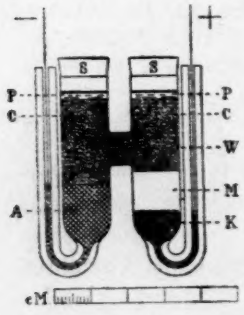


Fig. 1.

Ferner sei darauf hingewiesen, dass Ketten, die *HgJ* enthalten, das auf elektrischem Wege dargestellt[2]) ist, dieselbe E. K. zeigten (auf 0·01 Millivolt) als solche, welche den auf chemischem Wege hergestellten Depolarisator enthalten. Auch jetzt beobachteten wir, dass die Ketten nach ihrer Formierung, erst nachdem sie drei bis vier Wochen auf konstanter Temperatur gewesen waren, eine konstante E. K. aufwiesen. Dementsprechend kamen dieselben erst nach dieser Zeit für die Untersuchung zur Verwendung[3]).

Fig. 1 stellt die benutzten Ketten dar. Die Lösung in beiden Schenkeln wurde mit einer Schicht trocknen Paraffinöls bedeckt. In

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918).

[2]) Nach dem Verfahren von Wolff und Waters. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909), speziell § 14.

[3]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918), speziell § 10.

unserer Figur bedeuten: K Quecksilber, M Merkurjodid, A Kadmiumamalgam 8 gew. Prozent, W Baumwollebausch, C gesättigte Lösung von CdJ_2 mit bzw. ohne Bodenkörper, P Paraffinöl, S Korkpfropfen. Letzterer hatte einen seitlichen Einschnitt, der dem Öl des Kompressionsapparates, in dem die Ketten den verschiedenen Drucken unterworfen wurden, den Zutritt gewährte.

11. Obwohl die β-Ketten tatsächlich eine genau bei der Versuchstemperatur (in allen unsern Messungen 30·00 C.) gesättigte Lösung enthalten sollen, so geben geringe Abweichungen von der Sättigungskonzentration nur zu solch geringen Änderungen von $\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\beta$ Anlass, dass sie bald weit innerhalb der Versuchsfehler fallen. Folgende Überlegung zeigt dieses ohne weiteres:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\alpha = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\beta + \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{T,\pi} \times \left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T \quad \text{(vgl. S. 211).}$$

Nun lehrt der Versuch (s. Tabelle 1), dass praktisch

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\alpha = 0,$$

somit:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\beta = -\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{T,\pi} \times \left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T.$$

Also:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\beta = -\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \times \left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T. \qquad (10)$$

Führt man die sich aus unsern Versuchen ergebenden Werte von $\frac{\partial^2 E}{\partial x^2}$ bzw. $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$ in diese Gleichung ein, so findet man[1]), dass einer Konzentrationsänderung von 1 g CdJ_2 pro 100 g Lösung ($dx = 1$) einer Änderung von $\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\beta$ von etwa 1×10^{-9} $\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$ entspricht, während $\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\beta$ selbst in unsern Versuchen einen Wert von 36×10^{-7} $\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$ aufweist. Einer Abweichung der Sollkonzentration der Lösung von

---

[1]) Aus $E = 0{\cdot}46338 - 0{\cdot}0009461\,x - 0{\cdot}000\,00011\,x^2$ (vgl. S. 222, Gl. 11) ergibt sich nämlich

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = -0{\cdot}000{\cdot}00022.$$

Ferner ist

$$\frac{\partial x}{\partial \pi} = -0{\cdot}0039. \quad \text{Somit} \quad -\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \times \frac{\partial x}{\partial \pi} = -1 \times 10^{-9}.$$

0·1 % entspricht somit einem 36 Tausendstel des zu bestimmenden Wertes.

12. Die Temperaturmessung, sowie die Bestimmung der E. K. geschah in ganz der nämlichen Art und Weise, wie früher[1]) erörtert wurde. Die benutzte Kompressionsbombe mit automatischer Druckregulierung, die Druckwage und der Thermostat wurden gleichfalls bereits früher[2]) eingehend beschrieben.

13. Bei der Ausführung der Messungen unter Druck ist die Kompressionswärme eine sehr erhebliche. So stieg die Temperatur um etwa 13°, als wir den Druck von 1 Atm. auf 1500 Atm. erhöhten. Es dauerte dann etwa $1^1/_2$ Stunde, bis die Kompressionswärme vollständig abgeflossen war. Die β-Ketten nehmen nach diesem Augenblick innerhalb einer Stunde die ihnen zukommende E. K. an; in den α-Ketten dagegen wird erst nach ein bis zwei Tagen das elektromotorische Gleichgewicht erreicht.

Dass die gemessene E. K. tatsächlich dem herrschenden Drucke entspricht, wiesen wir nach, indem wir das Gleichgewicht sowohl von höheren Drucken nach niedrigeren schreitend, wie auch in umgekehrtem Sinne erreichten.

Nach jeder Serie Messungen unter Druck wurden die Ketten nochmals bei 1 Atm. Druck untersucht, um festzustellen, dass sie ihre ursprüngliche E. K. wieder erreichten.

14. Bei unsern ersten Messungen brachten wir eine α- und eine β-Kette gleichzeitig in die Kompressionsbombe und erhöhten den Druck auf 1500 Atm. Nachdem die Messungen bei diesem Drucke beendet waren, wurde derselbe auf 750 Atm. erniedrigt. Die so erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus der Tabelle ergibt sich, dass die E. K. der α-Ketten 1 und 3 bei 1500 Atm. um 0·15 bzw. 0·16 Millivolt höher ist als bei 1 Atm. Druck, während die Zunahme der E. K. der α-Kette 1 bei 750 Atm. 0·07, bei der β-Kette 2 0·09 Millivolt beträgt. Mit andern Worten, man könnte hieraus schliessen, dass der Druckkoeffizient der α- bzw. der β-Ketten zwischen 1 und 1500 Atm. der nämliche ist und einen linearen Verlauf aufweist.

Dennoch wäre eine solche Folgerung als verfrüht anzusehen. Es

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909), speziell §§ 14 ff. S. auch Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918), speziell §§ 12 ff.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909), §§ 21 ff.; **84**, 32 (1913); **93**, 385 (1919), §§ 47 ff. und §§ 51 ff.

liegt nämlich die Möglichkeit vor, dass die Löslichkeit des CdJ_2 bei Druckzunahme abnimmt. Wäre dem so, so würden die β-Ketten, die bei 1 Atm. Druck Bodenkörper nicht enthalten, dies tatsächlich tun bei demjenigen höheren Druck, bei dem die Übersättigung ausgelöst würde, und die β-Ketten würden dann von jenem Druck an mit den α-Ketten identisch werden.

Es stellte sich heraus, dass dies hier tatsächlich der Fall ist und dass es nicht gelingt, oberhalb etwa 450 Atm. den (unter Druck eintretenden) übersättigten Zustand der Lösung weiter zu realisieren.

Tabelle 1.

E. K. der α-Ketten bei 30·00 C.

Versuchsnummer der Ketten	Druck in Atm.	E. K. in Volt
1 (α)	1	0·41885
2 (β)	1	0·41886
3 (α)	1	0·41885
4 (β)	1	0·41887
1 (α)	750	0·41892
2 (β)	750	0·41895
1 (α)	1500	0·41900
2 (β)	1500	0·41902
3 (α)	1500	0·41901
4 (β)	1500	0·41900
1 (α)	1	0·41886
2 (β)	1	0·41886

Die Ketten, in Tabelle 1 aufgeführt, sind somit bei den Drucken (höher als 1 Atm.), bei denen sie zur Untersuchung gelangten, sämtlich zu α-Ketten geworden. Ihr Druckkoeffizient $\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\alpha$ ist nach der Tabelle $+\frac{0{\cdot}00015}{1499} = +0{\cdot}0000001\ \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$.

15. Aus dem soeben Mitgeteilten ergibt sich, dass zur Bestimmung von $\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\beta$ nur Potentialmessungen innerhalb desjenigen Druckintervalls Bedeutung haben, innerhalb dessen sich Bodenkörper nicht bildet.

Zur näheren Feststellung dieses Intervalls wurden die β-Ketten 5 und 6 bei 1, 300 und 480 Atm. untersucht. Während nun bei 1 und 300 Atm. nach dem Erreichen des Temperaturgleichgewichts bereits bald bestimmte Endwerte der E. K. gefunden wurden, blieb letztere bei 480 Atm. langsam steigend. Dies beweist, dass der Überschuss des Salzes auskristallisierte. Tabelle 2 enthält die so gefundenen Werte der E. K. der Ketten 5 und 6.

Nach 28 Stunden wurde der Versuch unterbrochen, da die Ketten infolge des Auskristallisierens des Bodenkörpers für unsere Zwecke doch unbrauchbar geworden waren.

Auch durch den Augenschein haben wir uns davon überzeugt, dass Kristallisation eingetreten war. Als wir den Druck auf 1 Atm.

Tabelle 2.

Temperatur 30·00 C. Druck 480 Atm.

Zeit in Stunden	Kette 5 E. K. in Volt	Kette 6 E. K. in Volt
0	0·41677	0·41675
2	0·41754	0·41661
4	0·41788	0·41677
6	0·41797	0·41732
13	0·41800	0·41752
28	0·41814	0·41764

erniedrigt und die Ketten aus der Kompressionsbombe entfernt hatten, stellte sich tatsächlich heraus, dass sich auf den Baumwollbauschen *W* (Fig. 1) grössere Kristallmassen abgelagert hatten.

Hierbei ist indes zu beachten, dass einem solchen Versuche nur dann Bedeutung beizulegen ist, falls die Druckerniedrigung (von 480 auf 1 Atm.) so langsam stattfindet, dass die Abkühlung, die infolge der Dilatation des Inhaltes der Bombe eintritt, eine Temperaturerniedrigung der Lösung in den Ketten nicht herbeizuführen imstande ist.

Fand die Druckabnahme (von 480 auf 1 Atm.) in unserem Apparat plötzlich statt, so entsprach dies einer Temperaturabnahme von etwa 4°. Indem wir den Elektromotor des Piezostaten langsam rückwärts laufen liessen, erfolgte die Dilatation in einigen Stunden, so dass eine Temperaturabnahme der Ketten nicht stattfand.

Die Tatsache, dass sich nach dem Ablassen des Druckes Kristalle in den Ketten vorfanden, erklärt die Zunahme der E. K. mit der Zeit zur Genüge und liefert den Beweis, dass tatsächlich eine Abnahme der Löslichkeit bei Druckzunahme stattfindet. (Vgl. auch S. 222).

16. Auf Grund des soeben mitgeteilten, wurden unsere definitiven Versuche zur Feststellung von $\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\beta$ stets bei Drucken unterhalb 480 Atm. ausgeführt. Es trat dabei niemals eine Kristallisation ein.

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der Messungen der E. K. der β-Ketten.

Tabelle 3.

E. K. von β-Ketten bei 30·00 C.

Druck in Atm.	E. K. in Volt					
	Kette 5	Kette 6	Kette 7	Kette 8	Kette 9	Kette 10
1	0·41873	0·41869	0·41872	0·41871	0·41873	0·41869
100	—	—	0·41835	0·41833	—	—
200	—	—	0·41802	0·41800	—	—
240	—	—	—	—	0·41787	0·41781
300	0·41764	0·41762	0·41763	0·41760	—	—
400	—	—	0·41729	0·41725	—	—
460	—	—	0·41703	0·41701	0·41706	0·41702

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass die E. K. der β-Ketten (im Gegensatz zu derjenigen der α-Ketten) bei Druckzunahme abnimmt.

Tabelle 4 enthält eine Übersicht über diese Abnahme bei verschiedenen Drucken.

Tabelle 4.

Abnahme der E. K. der β-Ketten bei 30·00 C.

Druck in Atm.	Abnahme der E. K. in Volt $\times 10^5$	
100	37	38
200	70	71
240	86	88
300	109	111
300	109	107
400	143	146
460	169	170
460	167	167

Aus diesen Werten finden wir für den Druckkoeffizienten der β-Ketten bei 30·00 C.:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_T\right]_\beta = -0{\cdot}00000363 \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}.$$

17. Wir wenden uns nunmehr der Bestimmung von $\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{T,\pi}$ aus Gleichung (2) zu. Zwecks Feststellung dieses Wertes konstruierten wir eine Anzahl von β-Ketten, die verschieden konzentrierte Kadmiumjodidlösungen enthielten (von jeder Konzentration gelangten 4 Ketten zur Messung). Die betreffenden Lösungen wurden durch direkte Einwägung des Salzes in die entsprechende Menge Wasser hergestellt. Die Wägungen wurden auf das Vakuum reduziert. Wir benutzten eine Bungesche Wage mit Spiegelablesung, die weniger

als $^1/_{10}$ mg genau zu bestimmen gestattete. Die Gewichte waren nach dem Kohlrauschschen Verfahren[1]) geeicht. Die Lösungen enthielten 47·281, 45·726, 44·789 bzw. 43·780 g CdJ_2 pro 100 g Lösung. Die 47·281 g enthaltende Lösung war bei 30°00 C. und 1 Atm. Druck übersättigt; dennoch bleibt die Übersättigung bei dieser Temperatur fortbestehen, was sich ergibt aus dem Konstantbleiben der E. K. dieser Ketten. Nachdem die Elemente mit den Lösungen beschickt waren, wurde ihre E. K. bei 30°00 C. während einiger Zeit täglich ermittelt.

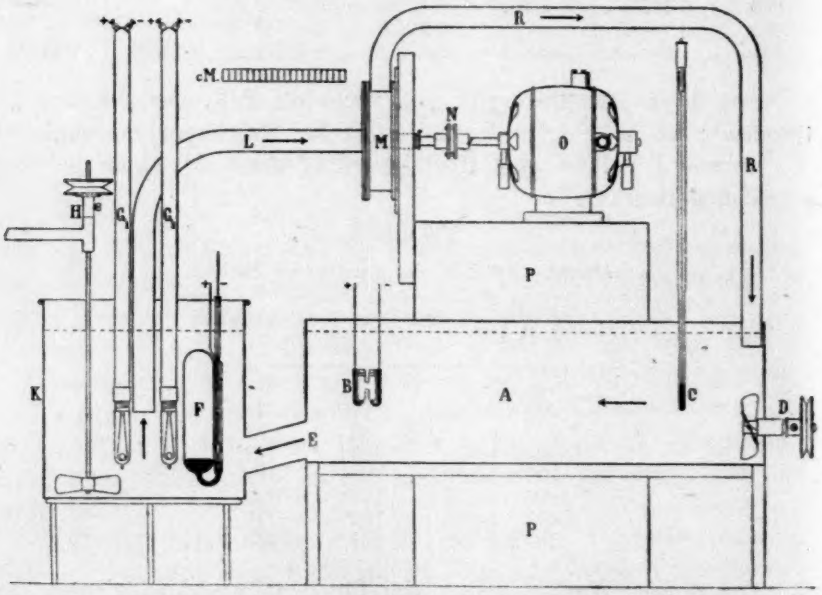


Fig. 2.

18. Die Ketten befanden sich in dem von Ernst Cohen und L. R. Sinnige beschriebenen Thermostaten[2]), dessen Einrichtung uns instand setzte, eine grössere Anzahl Elemente nacheinander in das Poggendorffsche Kompensationspotentiometer zu schalten. Da der Temperaturkoeffizient der Ketten ein nicht sehr geringer ist, wurde die Temperatur innerhalb weniger Tausendstel Grad konstant gehalten. Wir benutzten zu diesem Zweck die in Fig. 2 abgebildete Vorrichtung, die den Vorteil bietet, dass sämtliche Ketten weit von den Er-

[1]) Lehrb. d. prakt. Phys., Leipzig 1910, S. 62.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909), wo auch Näheres über die benutzten Messinstrumente mitgeteilt wurde.

wärmungskörpern (Glühlampen) entfernt sind, so dass an allen Stellen des eigentlichen Thermostaten die nämliche Temperatur herrscht. Die Ketten befinden sich in dem mit dünnflüssigem Öl gefüllten Raum *A* (dessen Wände und Boden mit Filz bekleidet war), der mittels des weiten Rohres *E* mit einem zweiten Raume (*K*) in Verbindung steht. Letzterer enthält den elektrischen Regulator *F* sowie zwei Glühlampen[1]) (G_1 und G_2). Der Rührer *H*, sowie der Propeller *D* wurden von einem Elektromotor in schnelle Bewegung gesetzt. Das in *K* beim Aufleuchten der Glühlampen angewärmte Öl wird in schnellem Strome mittels der Zentrifugalpumpe *M*, die bei *N* mit dem Elektromotor *O* gekuppelt ist, durch das Röhrensystem *LR* von *K* nach *A* befördert; es strömt von dort wieder nach *K* zurück. *C* ist ein Beckmannsches Thermometer, in $^1/_{100}°$ geteilt, das von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg auf Kaliber und Gradwert untersucht war. Der Apparat funktionierte ununterbrochen während eines Jahres vorzüglich, wobei, wie oben bemerkt, die Temperatur nur um wenige Tausendstel Grade schwankte.

Tabelle 5.

E. K. von β-Ketten verschiedener Konzentrationen bei 30·00 C.

Name der Kette	Versuchs-nummer	Nach 1 Tag	Nach 2 Tagen	Nach 3 Tagen	Nach 4 Tagen	Nach 5 Tagen	Nach 6 Tagen
A	1	0·42175	0·42174	0·42175	0·42172	0·42173	0·42174
	2	0·42174	0·42175	0·42174	0·42174	0·42172	0·42173
	3	0·42175	0·42174	0·42173	0·42173	0·42172	0·42174
	4	0·42175	0·42175	0·42175	0·42174	0·42175	0·42175
B	1	0·42083	0·42083	0·42082	0·42080	0·42081	0·42083
	2	0·42081	0·42081	0·42080	0·42079	0·42079	0·42080
	3	0·42082	0·42082	0·42081	0·42082	0·42079	0·42081
	4	0·42082	0·42080	0·42081	0·42081	0·42080	0·42082
C	1	—	0·41993	0·41992	0·41992	0·41992	0·41993
	2	—	0·41991	0·41991	0·41990	0·41991	0·41990
	3	—	0·41991	0·41990	0·41990	0·41990	0·41991
	4	—	0·41992	0·41991	0·41990	0·41991	0·41991
D	1	—	0·41841	0·41840	0·41841	0·41839	0·41841
	2	—	0·41841	0·41841	0·41840	0·41838	0·41840
	3	—	0·41840	0·41839	0·41838	0·41839	0·41840
	4[2])	—	0·41838	0·41837	0·41836	0·41834	0·41830

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell §§ 47 ff.

[2]) Da diese Kette eine langsame Abnahme der E. K. zeigte, ist ihre E. K. bei der Feststellung des mittleren Endwertes nicht in Rechnung gezogen worden.

19. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse der Messungen, deren mittlere Endwerte in Tabelle 6 zusammengefasst sind.

Tabelle 6.

E. K. der β-Ketten bei 30·00 C.

Mittlere Endwerte.

Name der Kette	Konzentration der CdJ_2-Lösung g CdJ_2 pro 100 g Lösung	E. K. in Volt gefunden	E. K. in Volt berechnet
A	43·780	0·42174	0·42175
B	44·789	0·42081	0·42079
C	45·726	0·41991	0·41989
D	47·281	0·41840	0·41840
E	46·793	0·41887	(0·41887)

20. Die Kette E war bereits zu anderen Zwecken untersucht worden. (Vgl. S. 217).

Bei der Berechnung der E. K. nach der Methode der kleinsten Quadrate ist ihre E. K. als richtig angenommen worden.

Aus den Messungen ergibt sich:

$$E_{30{\cdot}00} = 0{\cdot}46338 - 0{\cdot}0009461\,x - 0{\cdot}00000011\,x^2. \qquad (11)$$

In dieser Gleichung ist x die Anzahl Gramme CdJ_2 pro 100 g Lösung.

Aus der Tabelle ergibt sich, dass die E. K. der Ketten sich mittels der Gleichung (11) gut darstellen lässt. Dieselbe liefert für die Sättigungskonzentration ($x = 46{\cdot}793$ bei 30·00, vgl. Tabelle 7)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{T\cdot\pi} = -\,0{\cdot}000956\,\frac{\text{Volt}}{\text{Proz.}}.$$

21. Setzen wir nunmehr in unsere Gleichung (2) auf S. 212 die numerischen Werte ein, so finden wir:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_{30{\cdot}00} = \frac{+0{\cdot}0000001 + 0{\cdot}0000036^3}{-0{\cdot}000956} = -\,0{\cdot}00390 \pm 0{\cdot}0002\,\frac{\text{Proz.}}{\text{Atm.}}.$$

Der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit des CdJ_2 ist somit ein viel grösserer als bei den bisher untersuchten anorganischen Salzen. Während 1000 Atm. Druckerhöhung beim Kadmiumsulfat eine Änderung von 2%, beim Zinksulfat 0·4% und beim Chlornatrium von 1% hervorrufen[1]), ist dieselbe hier nicht weniger als 4%.

[1]) Vgl. Ernst Cohen und Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909); **69**, 102 (1909). Ernst Cohen, Katsuji Inouye und Euwen, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 257 (1911). Sill, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2632 (1916).

B. Die Bestimmung von $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\pi$.

22. Zur Feststellung des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit von CdJ_2 in Wasser bestimmten wir die Löslichkeitskurve im Intervall 0—40° C. Zur Herstellung der gesättigten Lösungen folgten wir dem von **Ernst Cohen** und **Bruins** beschriebenen Verfahren[1]). Da sich bei der dort erörterten Methode mit dem Ringbrenner von W. **Euler** nur bei peinlichster Sorgfalt eine spurenweise eintretende Zersetzung des Salzes umgehen lässt, wurde die Analyse der gesättigten Lösungen jetzt folgenderweise ausgeführt. Man bringt die Lösung in einen Platintiegel, der sich in einem Wägeglas befindet und verschliesst dieses sofort. Nach Feststellung des Gewichtes setzt man den Tiegel in einen grösseren Platintiegel, auf dessen Boden sich ein Scheibchen Asbestpappe befindet und bringt das Ganze auf ein Wasserbad. Der grössere Tiegel wird mit seinem Deckel teilweise abgedeckt. Die Lösung bedeckt sich alsbald mit einer Schicht Salz, die das weitere Abdampfen des Wassers ungemein erschwert. Um diesem Übelstande vorzubeugen, brachten wir einen kleinen, gewogenen Platinspatel (den man sich bequem aus einem stärkeren Platindraht mit abgeflachtem Ende darstellt) in den inneren Tiegel und rührten die Lösung von Zeit zu Zeit um. Das Eintrocknen derselben verläuft dann innerhalb 24 Stunden. Sodann bringt man das Ganze in einen Trockenschrank, der auf 150° gehalten wird und trocknet bis zu konstantem Gewicht. Speziell dazu angestellte Versuche hatten nämlich ergeben, dass das bei 120° getrocknete Jodid noch Spuren Wasser zurückhält, welche erst bei 150° ausgetrieben werden. Beim Erhitzen oberhalb dieser Temperatur (180°) bleibt das Gewicht weiter unverändert.

Nachdem die Tiegel im Exsikkator erkaltet sind, bringt man den inneren Tiegel wieder in das Wägeglas und bestimmt sein Gewicht. Zu bemerken ist noch, dass sowohl das Glas wie der Tiegel bei allen Manipulationen mit der Pinzette hantiert wurden, um jegliche Verunreinigung auszuschliessen. Die Wägungen wurden auf das Vakuum reduziert[2]).

23. Tabelle 7 enthält die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen. Die + bzw. — Zeichen deuten an, ob das Sättigungsgleichgewicht

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918), speziell § 20.

[2]) Über die Thermometrie der Löslichkeitsbestimmungen vgl. man Zeitschr. f. phys. Chemie **98**, 385 (1919), speziell §§ 26 ff.

von der übersättigten[1]) bzw. ungesättigten Seite her erreicht wurde.

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate haben wir hieraus folgende Gleichung berechnet, in der x die Löslichkeit des CdJ_2 (g CdJ_2 pro 100 g Lösung) bedeutet,

$$x = 46{\cdot}793 + 0{\cdot}1003\,(t - 30) + 0{\cdot}0003256\,(t - 30)^2. \qquad (12)$$

Tabelle 7.

Löslichkeit des CdJ_2 bei verschiedenen Temperaturen. Gewicht in Gramm.

Temperatur	Schüttelzeit in Stunden	Lösung	CdJ_2	CdJ_2 pro 100 g Lösung	Mittel gefunden	Mittel berechnet	Ber.—Gef.
1	2	3	4	5	6	7	8
0°00	5 +	7·7498	3·4161	44·080			
0°00	6 —	6·1087	2·6931	44·086	**44·083**	44·076	— 0·007
15°00	5 +	7·9658	3·6133	45·361			
15°00	6 —	5·3170	2·4121	45·365	**45·363**	45·362	— 0·001
20°00	5 +	7·5633	3·4664	45·832			
20°00	6 —	5·7427	2·6317	45·826	**45·829**	45·822	— 0·007
22°50	4 +	7·7487	3·5687	46·055			
22°50	5 —	6·8749	3·1659	46·051	**46·053**	46·059	+ 0·006
25°00	5 +	7·4439	3·4459	46·292			
25°00	6 —	5·5416	2·5657	46·298	**46·295**	46·300	+ 0·005
27°50	5 +	7·8454	3·6509	46·536			
27°50	6 —	4·1814	1·9462	46·544	**46·540**	46·544	+ 0·004
30°00	5 +	7·9229	3·7070	46·789			
30°00	6 —	6·2070	2·9047	46·797	**46·793**	(46·793)	(0)
32°50	4 +	7·9910	3·7587	47·037			
32°50	5 —	3·8194	1·7967	47·041	**47·039**	47·046	+ 0·007
35°00	5 +	8·3050	3·9277	47·293			
35°00	6 —	5·2045	2·4617	47·298	**47·296**	47·303	+ 0·007
37°50	4 +	7·8548	3·7363	47·569			
37°50	5 —	4·0939	1·9477	47·576	**47·573**	47·564	— 0·009
40°00	4 +	7·8274	3·7442	47·835			
40°00	5 —	4·3503	2·0808	47·830	**47·833**	47·829	— 0·004

[1]) Die übersättigten Lösungen wurden hergestellt, indem man Wasser mit überschüssigem Salz während einiger Zeit etwas oberhalb 30° erwärmte und aus der Hand durchschüttelte.

Wie ein Vergleich der 7. und 8. Spalte aus Tabelle 7 ergibt, stellt diese Gleichung das Ergebnis der Messungen in sehr befriedigender Weise dar.

Aus Gleichung (12) finden wir:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{30{}^{\circ}00} = +0{\cdot}1003 \pm 0{\cdot}001 \frac{\text{g pro 100 g Lösung}}{\text{Grad}}.$$

C. Die Bestimmung von ΔV.

1. Auf volumetrischem Wege.

24. Bei der volumetrischen Bestimmung von ΔV handelt es sich, wie bereits oben (§ 5) erörtert wurde, darum, den Wert von v_x, $\left(\frac{dv_x}{dx}\right)_{x=x_1}$ und v_s kennen zu lernen.

a) Bestimmung des spezifischen Volumens wässeriger CdJ_2-Lösungen.

Wir benutzten hierzu das von Ernst Cohen und Moesveld beschriebene Verfahren[1]). Nur für die bei 30°00 C. gesättigte Lösung kam ein Sprengel-Ostwaldsches Pyknometer in der von Holleman[2]) beschriebenen Form zur Verwendung. Die gesättigte Lösung wurde durch Schütteln hergestellt und in der früher[3]) erörterten Art und

Tabelle 8.

Pyknometrische Bestimmung des spez. Volumens der bei 30°00 C. gesättigten Lösung von CdJ_2.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
Volumen der Lösung in ccm .	8·6282	8·6292	8·6342
Gewicht der Lösung in g . . .	13·8278	13·8310	13·8377
Spez. Volumen der Lösung. . .	0·62398	0·62391	0·62396

Weise in das Pyknometer überführt. Die Bestimmungen mit dem Pyknometer (gesättigte Lösung) sind in Tabelle 8 zusammengefasst, die mit dem Dilatometer in Tabelle 9.

Die bei A gegebenen Werte beziehen sich auf die gesättigte Lösung, deren spez. Volumen in Tabelle 8 gegeben wurde. Die nach

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell §§ 69 ff.

[2]) Rec. des Travaux Chim. des Pays-Bas et de la Belgique **19**, 79 (1900).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell §§ 69 ff.

Tabelle 9.

Spez. Volumen von Lösungen von CdJ_2 in Wasser bei 30°00 C.

Name der Lösung	Gewicht CdJ_2 in g	Gewicht der Lösung in g	Konzentration x in g pro 1 g Lösung	Volumen der Lösung in ccm	Spez. Volumen der Lösung v_x (gefunden)	Spez. Volumen der Lösung (berechnet	Ber.—Gef. $\times 10^5$
A	—	—	0·46793	—	0·62395	0·62391	−4
B	15·1420	37·7315	0·40131	25·5693	0·67766	0·67762	−4
C	11·0116	34·3964	0·32014	25·5673	0·74332	0·74327	−5
D	7·8032	31·8069	0·24533	25·5721	0·80398	0·80397	−1
E	4·6854	29·2873	0·15998	25·5801	0·87342	0·87345	+3
F	2·3097	27·3895	0·08433	25·6142	0·93520	0·93524	+4
G	0	—	0	—	1·00435	(1·00435)	—

der Methode der kleinsten Quadrate aus den Versuchen berechnete Gleichung

$$v_x = 1{\cdot}00435 - 0{\cdot}820924\,x + 0{\cdot}016857\,x^2 \qquad (13)$$

in der v_x das spez. Volumen der Lösungen bei 30°00 C., x deren Konzentration (g CdJ_2 pro g Lösung) bedeutet, stellt, wie sich aus der letzten Spalte von Tabelle 9 ergibt, die Ergebnisse der Messungen sehr befriedigend dar. Aus (13) finden wir

$$\left(\frac{dv_x}{dx}\right)_{x=x_1} = -0{\cdot}80515.$$

Hierin ist x_1 die Sättigungskonzentration bei 30°00 C. (= 0·46793, vgl. Tabelle 7).

b) Bestimmung des spezifischen Volumens des festen CdJ_2 bei 30°00 C.

25. Mutatis mutandis kam hier das Andreaesche Verfahren zur Anwendung, das von Ernst Cohen und Moesveld[1]) auch benutzt worden ist. Da indes der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des CdJ_2 ein sehr geringer ist, treten hier viele Schwierigkeiten auf, die wir indes bei unseren definitiven Versuchen umgingen, indem wir das obere Reservoir E (Fig. 3) des Dilatometers so gross wählten, dass die Gesamtmenge der einzuwägenden festen Substanz sich in einem einzigen Male einwägen liess. Im Anfang benutzten wir ein Dilatometer, dessen oberes Reservoir die Dimensionen hatte, die Andreae angibt. Dies führte indes in unserem Falle zu dem Übelstand, dass sich die feste Substanz nur in kleinen Portionen zugleich einwägen lässt. Infolgedessen wird die ganze Bestimmung sehr langwierig und büsst auch leicht ein geringes an Genauigkeit ein.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell §§ 80 ff.

Um den Dauerbetrieb des Apparates zu ermöglichen, bewerkstelligten wir das Abdampfen des Lösungsmittels nicht wie Andreae durch Erwärmen mit einer Flamme aus der Hand, sondern umgaben *E* mit einer Dampfspirale aus dünnem Kompositionsrohr. Der Wasserdampf wurde in dem kleinen Kessel *S* entwickelt. In dieser Weise vorgehend, kann der Apparat unbeaufsichtigt auch über Nacht im Gang bleiben.

Befand *D* sich ohne weiteres in der Luft, so bildeten sich dort kleine Kristallflitter, die so voluminös waren, dass die Kapillare *F*

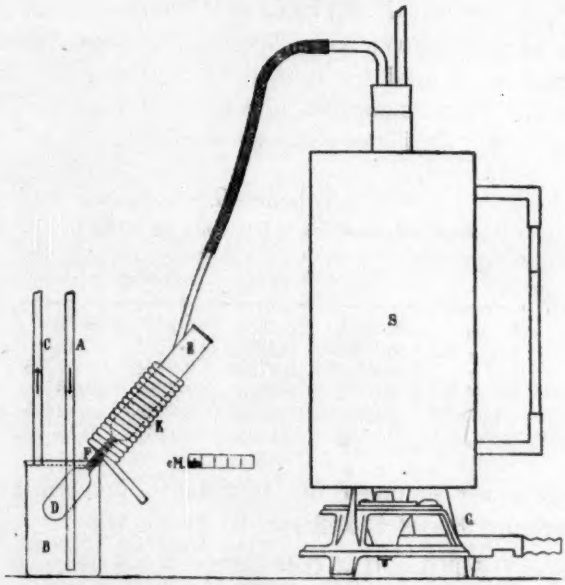


Fig. 3.

sich bald verstopfte, während es überdies nicht möglich war, eine grössere Menge des Salzes in festem Stande sich in *D* bilden zu lassen. Diesem Übelstande hilft man ab, wenn man *D* in ein Becherglas *B* taucht, das fortwährend von Leitungswasser durchflossen wird (Temperatur 10—15°) und dafür sorgt, dass die Dampfspirale in der Art und Weise angebracht wird, dass die Kapillare warm bleibt. So verfahrend, gelingt es, in etwa 24 Stunden 36 g CdJ_2 als harte, leicht zusammenhängende Masse in *D* zur Kristallisation zu bringen.

26. Ist *V* das Gesamtvolumen von *D* und der Kapillare bis an dem Punkte, wo die Lösung bei 30·00 C. steht, m_1 die eingewogene

Menge des festen Salzes, m_2 die der festen Substanz + Lösungsmittel, v_x das spez. Volumen der bei 30°00 gesättigten Lösung bei dieser Temperatur, x die Sättigungskonzentration bei derselben Temperatur, ausgedrückt in g fester Substanz pro g Lösungsmittel, und ist schliesslich v_s das spez. Volumen des CdJ_2 bei 30°00 C., so ist[1]):

$$v_s = \frac{V - (1 + x)(m_2 - m_1)v_x}{m_1 - (m_2 - m_1)x}.$$

Das Ergebnis zweier Vorversuche (mit kleinem Reservoir E) war: $v_s =$

I 0·17659 0·17658
II 0·17665 0·17662.

Die in zwei definitiven Versuchen (mit grossem Reservoir E) erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Es sind darin auch die Werte angegeben, die bei verschiedenen Einstellungen der Lösung in der Kapillare gefunden wurden[2]).

Tabelle 10.

Spez. Volumen des festen CdJ_2 bei 30°00 C.

	Erster Versuch		Zweiter Versuch	
m_1	36·2291	36·2291	35·1927	35·1927
$m_2 - m_1$	3·2266	3·2556	3·4211	3·4171
x	0·87945	0·87945	0·87945	0·87945
V	9·6726	9·7016	9·6889	9·6847
v_x	0·62395	0·62395	0·62395	0·62395
v_s	0·17635	0·17634	0·17639	0·17639

27. Setzen wir nunmehr die gefundenen numerischen Werte in unsere Gleichung (3) auf S. 212 ein, so finden wir:

$$\Delta V = 0{\cdot}62395 + (1 - 0{\cdot}46793) \times - 0{\cdot}80515 - 0{\cdot}17649$$
$$= + \mathbf{0{\cdot}0191 \pm 0{\cdot}0003} \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

2. Auf elektrischem Wege.

28. Nach Gleichung (7) auf Seite 213 berechnen wir:

$$\Delta V = \frac{(+0{\cdot}0000001 + 0{\cdot}0000036^3)\,2 \times 96494}{0{\cdot}1013 \times 366{\cdot}24} = +0{\cdot}0194 \pm 0{\cdot}0001 \frac{\text{ccm}}{\text{g}},$$

also in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem auf volumetrischem Wege gefundenen Werte.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 385 (1919), speziell § 83.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell § 83.

D. Die Bestimmung von Q.

Erstes Verfahren.

29. Die Berechnung der fiktiven Lösungswärme Q erheischt die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der E. K. der α- und β-Ketten

Tabelle 11.

E. K. in Volt von α- bzw. β-Ketten bei verschiedenen Temperaturen.

Versuchs-nummer	α-Ketten			Temperatur	β-Ketten		
	Nach 2 Tagen	Nach 3 Tagen	Nach 4 Tagen		Nach 2 Tagen	Nach 3 Tagen	Nach 4 Tagen
1	0·41702	0·41701	0·41702	25°00	0·41657	0·41656	0·41657
2	0·41704	0·41702	0·41704		0·41655	0·41654	0·41656
3	0·41704	0·41703	0·41704		0·41654	0·41655	0·41655
4	0·41703	0·41702	0·41703		—	—	—
5	0·41701	0·41702	0·41701		—	—	—
6	0·41702	0·41702	0·41701		—	—	—
1	0·41795	0·41796	0·41795	27°50	0·41772	0·41772	0·41772
2	0·41796	0·41796	0·41796		0·41772	0·41771	0·41770
3	0·41796	0·41795	0·41795		0·41770	0·41771	0·41771
4	0·41795	0·41794	0·41795		—	—	—
5	0·41794	0·41795	0·41794		—	—	—
6	0·41795	0·41794	0·41794		—	—	—
1	0·41884	0·41886	0·41885	30°00	0·41889	0·41887	0·41888
2	0·41887	0·41886	0·41887		0·41887	0·41886	0·41886
3	0·41887	0·41886	0·41887		0·41886	0·41886	0·41886
4	0·41886	0·41887	0·41886		—	—	—
5	0·41884	0·41885	0·41886		—	—	—
6	0·41885	0·41885	0·41885		—	—	—
1	0·41978	0·41978	0·41977	32°50	0·42002	0·42003	0·42002
2	0·41978	0·41979	0·41978		0·42001	0·42003	0·42003
3	0·41977	0·41976	0·41976		0·42002	0·42000	0·42000
4	0·41977	0·41976	0·41977		—	—	—
5	0·41976	0·41977	0·41976		—	—	—
6	0·41975	0·41976	0·41975		—	—	—
1	0·42067	0·42066	0·42067	35°00	0·42119	0·42117	0·42119
2	0·42069	0·42068	0·42069		0·42118	0·42117	0·42117
3	0·42068	0·42069	0·42069		0·42116	0·42115	0·42117
4	0·42067	0·42066	0·42068		—	—	—
5	0·42066	0·42064	0·42066		—	—	—
6	0·42065	0·42066	0·42066		—	—	—
1	0·42158	0·42158	0·42159	37°50	0·42233	0·42234	0·42232
2	0·42159	0·42159	0·42158		0·42232	0·42233	0·42232
3	0·42133	0·42132	0·42132		0·42231	0·42232	0·42231
4	0·42159	0·42158	0·42159		—	—	—
5	0·42156	0·42157	0·42158		—	—	—
6	0·42156	0·42154	0·42156		—	—	—

(vgl. Gleichung [8] auf S. 213). Wir verfuhren dabei ganz wie früher[1] bereits auseinandergesetzt wurde.

Tabelle 11 enthält die diesbezüglichen Messungsergebnisse.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate findet man für die α-Ketten:

$$(E_\alpha)_{t°} = 0{\cdot}41886 + 0{\cdot}0003642\,(t - 30) - 0{\cdot}0000003\,(t - 30)^2 \quad (14)$$

Für die β-Ketten:

$$(E_\beta)_{t°} = 0{\cdot}41887 + 0{\cdot}0004615\,(t - 30) - 0{\cdot}0000002\,(t - 30)^2. \quad (15)$$

Wie unsere Tabelle 12 zeigt, lassen sich die Messungsergebnisse mittels dieser Gleichungen in befriedigender Weise darstellen.

Tabelle 12.

E. K. in Volt von α- bzw. β-Ketten bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	α-Ketten gefunden	α-Ketten berechnet	β-Ketten gefunden	β-Ketten berechnet
25°00	0·41702	0·41703	0·41655	0·41656
27°50	0·41795	0·41795	0·41771	0·41772
30°00	0·41886	(0·41886)	0·41887	(0·41887)
32°50	0·41977	0·41977	0·42002	0·42002
35°00	0·42067	0·42067	0·42117	0·42117
37°50	0·42158	0·42157	0·42232	0·42232

Aus Gleichung (14) finden wir:

$$\left[\left(\frac{dE}{dT}\right)_\alpha\right]_{30{\cdot}00} = +\,0{\cdot}0003642\,\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}.$$

Aus Gleichung (15):

$$\left[\left(\frac{dE}{dT}\right)_\beta\right]_{30{\cdot}00} = +\,0{\cdot}0004615\,\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}.$$

Setzt man diese Werte in unsere Gleichung (8) auf S. 213 ein, so findet man für

$$Q_{30{\cdot}00} = 303{\cdot}09\,(0{\cdot}0003642 - 0{\cdot}0004615) \times \frac{2 \times 96494 \times 0{\cdot}2389}{366{\cdot}24}$$

$$= -\,\mathbf{3{\cdot}71 \pm 0{\cdot}07}\ \text{Grammkalorien}.$$

Zweites Verfahren.

30. Da uns die numerischen Werte der Terme der Gleichung (9) auf S. 213 nunmehr alle bekannt geworden sind, können wir dieselben in die genannte Gleichung einsetzen. Man findet dann:

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918), speziell §§ 9 ff.

$$Q_{30{:}00} = -303{\cdot}09 \times 0{\cdot}1003 \times 0{\cdot}000956 \times \frac{2 \times 96494 \times 0{\cdot}2389}{366{\cdot}24}$$
$$= -3{\cdot}66 \pm 0{\cdot}19 \text{ Grammkalorien.}$$

Prüfung des Braunschen Gesetzes.

31. Wir wollen nunmehr die gefundenen numerischen Werte in die Braunsche Gleichung einsetzen. Da die gemessenen Grössen nicht in denselben Einheiten ausgedrückt sind, enthält die Gleichung (auf S. 210) noch einen Reduktionsfaktor E. Es ist also

$$Q = -ET \frac{\Delta V \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\pi}{\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T}.$$

Da nur das Verhältnis von $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\pi$ und $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$ hier auftritt, spielt die zu wählende Konzentrationseinheit keine Rolle, falls wir in beiden Differentialquotienten die nämliche Konzentrationseinheit wählen.

Da ΔV in ccm ausgedrückt ist, der Druck in Atmosphären und Q in Joulen, wird $E = 0{\cdot}1013$, da 1 ccm Atm. $= 13{\cdot}596 \times 76 \times 980{\cdot}6$ Erg. $= 0{\cdot}1013$ Joule. Wollen wir Q (wie oben §§ 29 u. 30) in Grammkalorien ausdrücken, so sind beide Glieder obiger Gleichung mit 0·2389 zu multiplizieren.

Es wurden von uns bestimmt bei 1 Atm. Druck:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\pi = 0{\cdot}1003 \pm 0{\cdot}003 \frac{\text{g pro 100 g Lösung}}{\text{Grad}} \text{ (vgl. S. 225);}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T = -0{\cdot}00390 \pm 0{\cdot}0002 \frac{\text{Proz.}}{\text{Atm.}} \text{ (vgl. S. 222);}$$

$$\Delta V = 0{\cdot}0191 \pm 0{\cdot}0003 \frac{\text{ccm}}{\text{g}} \text{ (vgl. S. 228).}$$

Substituieren wir diese Werte in die Braunsche Gleichung, so finden wir:

$$Q = +3{\cdot}60 \pm 0{\cdot}19 \frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Gramm}},$$

während der direkte Versuch dafür ergab:

$$Q = +3{\cdot}71 \pm 0{\cdot}07 \frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Gramm}}.$$

Die Übereinstimmung[1]), die innerhalb des wahrscheinlichen Fehlers liegt, ist somit sehr befriedigend.

[1]) Das Vorzeichen von Q ist positiv, weil Q hier thermodynamisch aufgefasst wurde

Zusammenfassung.

Bei der experimentellen, quantitativen Prüfung des Braunschen Gesetzes auf elektrischem Wege in einem speziell dazu gewählten Falle (Elektrolyt), ergab sich, dass diese Beziehung den Tatbestand innerhalb der Versuchsfehler beschreibt. Um diese Prüfung durchführen zu können, wurden von uns bestimmt:

Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des CdJ_2.

Der Druckkoeffizient der Löslichkeit. Dies geschah auf elektrischem Wege.

Die fiktive Volumänderung. Dieser Wert wurde sowohl volumetrisch wie auf elektrischem Wege ermittelt.

Die fiktive Lösungswärme. Auch hierbei kamen elektrische Verfahren zur Verwendung.

Auch bei diesen Untersuchungen[1]) stellte sich heraus, dass die bisher herrschende Auffassung, dass der Einfluss äusseren, gleichförmigen Druckes auf das Lösungsgleichgewicht ein sehr geringes ist, einer Revision bedarf.

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919); speziell §§ 64 und 92.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Im Juli 1919.

Über Esterbildung in absolutem Äthylalkohol.

Nach Versuchen von J. Andersen, M. Feigl, C. Görbitz, J. Schjerve, L. Svendsen, A. Thuesen, O. Udby und P. Wraa.

Von

Heinrich Goldschmidt.

(Eingegangen am 30. 7. 19.)

Die Versuche, die ich hier mitteile, haben sich im Dezennium 1906—1916 in meinem Laboratorium angesammelt. Dass ich sie jetzt veröffentliche, ist durch die Abhandlung des Herrn Niels Bjerrum „Die Dissoziation der starken Elektrolyte“[1]) veranlasst. Herrn Bjerrums interessante Ausführungen haben mich, wie ich gestehen muss, bis jetzt nicht überzeugt, aber es ist ja möglich, dass hier ein neuer Weg gegeben ist, die Erscheinungen der Wasserstoffionenkatalyse zu erklären, und ich möchte ihm in meinen Versuchen über katalytische Beeinflussungen an äthylalkoholischer Lösung ein reichhaltigeres Material zu seinen Berechnungen zur Verfügung stellen, als er in den von ihm bis jetzt hauptsächlich benutzten Esterifizierungsversuchen in Methylalkohol hatte.

Die Anschauung über die katalytische Wirkung der starken Säuren auf die Esterbildung, wie sie sich im Laufe der Zeit bei mir entwickelt hat, beruht darauf, dass ich die Bildung eines Komplexes Katalysatorsäure-Alkohol annehme, der teilweise elektrolytisch dissoziiert ist. Sowohl das Komplexion wie auch der nicht dissoziierte Komplex reagieren mit den zu veresternden Säuren, das erstere mit einer Geschwindigkeitskonstante K_A, letzterer mit einer Geschwindigkeitskonstante K_B. Die Geschwindigkeitskonstante der Esterbildung k setzt sich dann folgendermassen zusammen:

$$k = c[K_A\gamma + K_B(1-\gamma)],$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918).

worin c die Konzentration der Katalysatorsäure, γ den zugehörigen Dissoziationsgrad in Alkohol bedeutet.

Bei der Berechnung von K_A und K_B für die verschiedenen zu veresternden Säuren bin ich auf folgende Weise vorgegangen: Ich habe zunächst die schwächsten Katalysatoren benützt, meist Trichlorbuttersäure, habe die k-Werte bestimmt und dann den Wert K_Bc dadurch festgestellt, dass ich die Esterifizierungsgeschwindigkeit bei Zusatz des Natriumsalzes des Katalysators bestimmte. Wie ich schon früher gezeigt habe[1]), kann man die Ionisation des Katalysators auf diese Weise zurückdrängen, und durch Subtraktion der so gefundenen Konstante k_B von k findet man $K_Ac\gamma$. Die Dissoziationsverhältnisse der Katalysatoren in Äthylalkohol, die γ liefern, habe ich schon früher bestimmt[2]). Auf diese Weise lässt sich K_A für die zu veresternde Säure finden. Geht man nun zu einem andern, stärkeren Katalysator mit bekannten Dissoziationsverhältnissen über, so kann man aus den k-Werten durch Subtraktion von $K_Ac\gamma$ (K_A muss ja bei ein und derselben Säure für alle Katalysatoren denselben Wert haben) $K_Bc(1-\gamma)$ finden und daraus K_B, das mit dem Katalysator veränderlich ist, berechnen. Ist die oben besprochene Theorie der Katalyse, wonach sowohl der dissoziierte wie der nicht dissoziierte Anteil des Katalysators beschleunigend wirken, richtig, so müssen die so gefundenen K_B-Werte für ein und denselben Katalysator und ein und dieselbe Säure innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler gleich sein. Wie weit dies zutrifft, wird sich aus den Versuchsresultaten ersehen lassen.

Die Ausführung der Versuche geschah in der in früheren Abhandlungen beschriebenen Weise. Die Versuchstemperatur war 25° C, auf die Reinheit der angewandten Präparate wurde das grösste Gewicht gelegt. Der Alkohol war meist durch sukzessive Behandlung mit Kalk und Kalzium entwässert. Bei den Versuchen mit den schwächsten Katalysatoren wurde besonders darauf geachtet, dass der Alkohol vollständig frei von Ammoniak war, das schon in ganz geringen Spuren eine starke Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen kann. Durch die Nichtbeachtung dieser Erscheinung sind einige früher veröffentlichte Reaktionsgeschwindigkeiten bei Anwendung von Trichlorbuttersäure als Katalysator zu niedrig ausgefallen[3]). Die Austreibung des Ammoniaks geschah durch Überleiten eines mit metal-

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, 627 (1910).
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chemie **89**, 129 (1914); **91**, 46 (1916).
[3]) Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, 627 (1910).

lischem Natrium getrockneten Luftstroms über kochenden entwässerten Alkohol. Bei einigen Versuchen kam auch Alkohol zur Verwendung, der ohne Kalzium, nur durch mehrfach wiederholtes Kochen mit Kalk entwässert war. Die Reinheit des Alkohols wurde durch Leitfähigkeitsmessungen von 0·1-norm. Chlorwasserstoff sowie durch Messung der Veresterungsgeschwindigkeit der Phenylessigsäure in solchen Lösungen geprüft.

Ich will in dieser Zeit der Papiernot nicht die Hunderte von Versuchsreihen, die wir im Laufe der Jahre ausgeführt haben, mitteilen, sondern gebe nur die Geschwindigkeitskonstanten k an. Bei allen Versuchen mit Salzzusätzen (Natrium- oder Anilinsalz) gibt die einfache Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen erster Ordnung befriedigende Konstanten. Hingegen bekommt man bei den übrigen Versuchen in wasserfreiem Alkohol, sowohl mit starken wie mit schwachen Säuren, stetig abnehmende K-Werte, was durch das bei der Esterbildung entstehende Wasser bedingt ist. Hier hat sich die in der Abhandlung von Udby und mir[1]) aufgestellte Gleichung

$$rk = \frac{1}{t}\left[(a+r)\,ln\frac{a}{a-x} - x\right],$$

die damals unter der jetzt verlassenen Annahme, dass die Wasserstoffionen allein als Katalysator aufzufassen seien, entwickelt wurde, als ein gutes Mittel zur Extrapolation der k-Werte beim Wassergehalt 0 erwiesen. Während bei Anwendung von Chlorwasserstoff, wie dort gezeigt wurde, $r = 0{\cdot}15$ einzusetzen ist, muss r bei Anwendung von Trichlorbuttersäure, Trichloressigsäure und Pikrinsäure entsprechend dem kleineren Einfluss des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit grösser gesetzt werden. Der Wert $r = 0{\cdot}25$ gab in den meisten Fällen recht befriedigende Resultate. Aus den so erhaltenen Konstanten erhält man durch Division mit $2{\cdot}3026\,r$ (Umrechnung der natürlichen Logarithmen in gemeine) die in den Tabellen angeführten k-Werte.

Bevor ich die Esterifikationsversuche und die sich daraus ergebenden Konstanten K_A und K_B anführe, will ich noch einige Leitfähigkeitsbestimmungen von Salzen in Alkohol mitteilen, die zur Berechnung dieser Konstanten nötig sind. Während die Leitfähigkeiten von trichlorbuttersaurem und trichloressigsaurem Natrium schon früher angegeben sind[1]), fehlen noch die für pikrinsaures Anilin, welches Salz bei den Versuchen mit Pikrinsäure als Katalysator zur Anwendung kommen

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 60, 728 (1907).

musste, da sich Natriumpikrat als zu schwer löslich in Alkohol erwies. Wie aus den Versuchsreihen hervorgeht, zeigt Anilinpikrat in Alkohollösung eine schwache Alkoholyse, die aber durch einen Überschuss einer der Komponenten zurückdrängbar ist. Folgende Versuchsreihen wurden ausgeführt.

Leitfähigkeit des Anilinpikrats.

a) Alkohol vom Wassergehalt 0. (S.)

v =	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
λ_v =	12·61	15·68	19·08	22·81	26·59	30·30	33·58	36·25	—	—

b) Alkohol vom Wassergehalt 0·007 *n*. (G.)

λ_v =	12·68	15·66	19·02	22·65	26·40	30·03	33·40	36·26	40·01	(43·11)

c) Alkohol vom Wassergehalt 0, Anilinüberschuss = 0·05. (S.)

λ_v =	—	15·87	19·40	23·35	27·49	31·66	35·33	38·75	—	—

d) Alkohol vom Wassergehalt 0·007, Anilinüberschuss = 0·1. (G.)

λ_v =	12·60	15·66	19·23	23·14	27·25	31·22	34·85	38·03	40·63	41·96

e) Alkohol vom Wassergehalt 0·007, Anilinüberschuss = 0·2. (G.)

λ_v —	12·52	15·60	19·11	22·97	27·06	30·95	34·59	37·35	40·04	41·22

Aus Versuchsreihe d berechnet sich $\lambda_\infty = 49·6$, aus Reihe e = 48·5. Ich habe bei der Berechnung der Dissoziationsgrade

$$\lambda_\infty = 49$$

benutzt. Wie man aus obigen Bestimmungen sieht, ist die Alkoholyse des Anilinpikrats eine geringe, sie tritt durch eine Verminderung der Leitfähigkeit zutage.

1. Versuche mit Essigsäure.

a) Trichlorbuttersäure als Katalysator.

Die früher mitgeteilten Versuche mit dieser Säurekombination sind, wie ich schon mehrfach hervorgehoben habe, nicht richtig, weil der damals angewandte Alkohol eine Spur Ammoniak enthielt. Später mit absolut ammoniakfreiem Alkohol zu verschiedenen Zeiten angestellte Versuche gaben bei Anwendung von 0·1-norm. Essigsäure und von Trichlorbuttersäure von den Konzentrationen (c) 0·1 und 0·05 folgende (auf den Anfangszustand extrapolierte) Konstanten:

$c = 0·1$	0.05	$c = 0·1$ $s = 0·05$
$k = 0·00375$ (T.)	0·00237 (T.)	0·00062 (F., G.)
$k = 0·00373$ (F.)		
$k = 0·00370$ (G.)		
Mittel = 0·00373.		

s bedeutet die Konzentration des trichlorbuttersauren Natriums. Berechnet man aus der Affinitätskonstante der Trichlorbuttersäure $1{\cdot}04 \times 10^{-7}$ und aus dem Dissoziationsgrad des Natriumsalzes (0·29 extrapoliert) die Konzentration der Wasserstoffionen in einer Lösung von 0·1 n. Säure und 0·05 n. Salz, so findet man, dass dieselbe nur $7{\cdot}42 \times 10^{-7}$ beträgt. Man kann also die Veresterungskonstante 0·00062 als den Ausdruck für $K_B c$ betrachten. K_B ist demnach = 0.0062. Subtrahiert man $K_B c$ von k für $c = 0{\cdot}1$, so findet man $K_A \cdot \gamma c = 0{\cdot}00311$. γc ist 0·000102, K_A demnach 30·5. Aus dem Versuche mit $c = 0{\cdot}05$ folgt für $K_A \gamma c$ 0·00237—0·0031 = 0·00206, so ergibt sich ($\gamma c = 0{\cdot}0000721$) daraus K_A zu 28·6,

Ich habe bei meinen Berechnungen den Wert

$$K_A = 30{\cdot}4$$

zugrunde gelegt.

b) Trichloressigsäure als Katalysator (U.).

Hier ergaben drei Versuche mit $c = 0{\cdot}1$, $s = 0{\cdot}1$ folgende Werte für $K_B c$: 0·00339, 0·00355 und 0·00323, ein Versuch mit $c = 0{\cdot}1$, $s = 0{\cdot}05$ 0·00360. Nimmt man als Mittel 0·00350, so ergeben sich, wenn man die Affinitätskonstante der Trichloressigsäure zu $1{\cdot}5 \times 10^{-6}$ nimmt, für die Versuche ohne Salzzusatz für $K_A = 30{\cdot}4$.

c	γ	$K_A c\gamma + 0{\cdot}0350 \cdot c$	k gef.
0·1	0·00387	0·0153	0·0161 (Mittel aus 4 Versuchen)
0·2	0·00274	0·0237	0·0253
0·05	0·00584	0·0101	0·0102

Zwei Versuche mit $c = 0{\cdot}1$, $s = 0{\cdot}02$ bzw. 0·01 geben $K = 0{\cdot}00414$ bzw. 0·00444. Hier reicht also die Salzmenge nicht mehr aus, die Dissoziation der Säure ganz zurückzudrängen. $K_B c$ berechnet sich daraus wie folgt:

k	c	s	γ	$K_A c\gamma$	$K_B c$
0·00414	0·1	0·02	0·000189	0·000574	0·00357
0·00444	0·1	0·01	0·000308	0·000936	0·00350

Die Dissoziationsgrade des Salzes wurden durch Interpolation aus den Leitfähigkeitsdaten für Natriumtrichlorazetat zu 0·397 bzw. 0·487 gefunden. Die Übereinstimmung des $K_B c$-Wertes untereinander und mit den direkt gefundenen ist sehr befriedigend.

c) Pikrinsäure als Katalysator.

Die stärkere Dissoziationsfähigkeit der Pikrinsäure gestattet, die Konstanz von K_B an viel mehr Variationen der Konzentrationsbe-

dingungen zu prüfen, als bei den schwächeren Katalysatoren. Andererseits tritt hier der Übelstand ein, dass Pikrinsäure in Alkohol keine eigentliche Affinitätskonstante aus den Leitfähigkeitsbestimmungen ergibt. Die Werte für $\varkappa$, nach der Verdünnungsgleichung berechnet, nehmen vielmehr, wie ich gezeigt habe, mit abnehmender Konzentration stetig ab. Ich bin so vorgegangen, dass ich bei Berechnung des Dissoziationsgrades immer den $\varkappa$-Wert benützte, der der Konzentration der Pikrinsäure entsprach, gleichgültig, ob die Lösung die reine Säure oder gleichzeitig ihr Anilinsalz enthielt. Im letzteren Fall wandte ich zur Berechnung des Dissoziationsgrades der Pikrinsäure γ die Gleichung an

$$\frac{\gamma(c\gamma + s\gamma')}{1-\gamma} = \varkappa.$$

Darin bedeutet c die Konzentration der Säure, s die des Salzes und γ' dessen Dissoziationsgrad, der der oben mitgeteilten Leitfähigkeitstabelle des Anilinpikrats mit Anilinzusatz entweder direkt entnommen war oder daraus durch graphische Interpolation gewonnen wurde.

In der folgenden Zusammenstellung aller Versuche mit Essigsäure und Pikrinsäure bedeutet a die Konzentration der Essigsäure, k die auf den Wassergehalt 0 extrapolierte Veresterungskonstante, K_B ist die

Esterifizierung der Essigsäure mit Pikrinsäure als Katalysator (U.).

a	c	s	k gef.	γ	γ'	$K_A c\gamma$	K_B	k ber.
0·1	0·1	—	0·1649	0·04097	—	0·1245	0·417	0·1663
0·2	0·1	—	0·1626	0·04097	—	0·1245	0·398	0·1663
0·1	0·05	—	0·1035	0·05473	—	0·0832	0·429	0·1036
0·1	0·02	—	0·0611	0·0817	—	0·0497	0·488	0·0599
0·1	0·01	—	0·0370	0·108	—	0·0328	0·471	0·0367
0·1	0·1	0·025	0·0899	0·01528	0·390	0·0465	0·441	0·0894
0·1	0·1	0·05	0·0736	0·01013	0·319	0·0308	0·432	0·0740
0·1	0·1	0·1	0·0584	0·00663	0·2555	0·0201	0·386	0·0634
0·2	0·1	0·1	0·0573	0·00663	0·2555	0·0201	0·375	0·0634
0·3	0·1	0·1	0·0580	0·00663	0·2555	0·0201	0·382	0·0634
0·1	0·05	0·025	0·0458	0·01484	0·390	0·0226	0·471	0·0441
0·1	0·05	0·05	0·0374	0·0095	0·319	0·0144	0·464	0·0360
0·1	0·05	0·1	0·0301	0·0062	0·2555	0·0094	0·416	0·0311
0·1	0·01	0·05	0·00734	0·0081	0·319	0·0246	0·492	0·0678
0·1	0·01	0·1	0·00582	0·00476	0·2555	0·0143	0·421	0·0577
0·2	0·01	0·1	0·00570	0·00476	0·2555	0·0143	0·429	0·0577
0·3	0·01	0·1	0·00581	0·00476	0·2555	0·0143	0·440	0·0577
0·1	0·01	0·15	0·00570	0·0037	0·2326[1])	0·0113	0·459	0·0547
						Mittel:	0·436	

[1]) Extrapoliert.

auf die Konzentration 1 bezogene Veresterungskonstante für den nichtdissoziierten Anteil, die auf folgende Weise berechnet wurde:

$$\frac{k - 30{\cdot}4\,c\gamma}{c(1-\gamma)} = K_B.$$

Unter k ber. stehen die Werte, die man durch Addition von $0{\cdot}436\,c(1-\gamma)$ zu $30{\cdot}4\,c\gamma$ erhält. 0·436 ist der Mittelwert aller K_B-Werte.

Die übrigen Zeichen sind schon oben erklärt.

Die Werte für K_B schwanken um das Mittel 0·436. Vergleicht man die berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit den gefundenen, so sieht man, dass sie gut übereinstimmen mit Ausnahme der Kombination $c = 0{\cdot}1$, $s = 0\,1$ (0·0634 gegen 0·058), also da, wo die grössten Konzentrationen angewandt sind. Versuchsfehler können hier nicht vorliegen, denn die Versuche mit $a = 0{\cdot}2$ und 0 3 sind mehrere Jahre nach denen mit $a = 0{\cdot}1$ mit ganz anderem Materiale ausgeführt worden und stimmen doch mit letzteren fast völlig überein. Wie aus den später mitzuteilenden Versuchen über Phenylessigsäure hervorgeht, tritt auch dort dieselbe Abweichung auf. Wenn die hier angewandte Theorie der Katalyse richtig ist, wird man diese Abweichung darauf zurückführen müssen, dass die Berechnung des Dissoziationsgrades bei diesen Konzentrationen nicht mehr Stich hält.

d) Chlorwasserstoff als Katalysator.

Mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen, die ich früher[1]) veröffentlicht habe, ist es möglich zu prüfen, ob man unter Benutzung des Wertes $K_A = 30{\cdot}4$ die Konstante K_B für Chlorwasserstoff, also die Geschwindigkeitskonstante für die Wirkung des nicht dissoziierten Anteils des Chlorwasserstoffs berechnen kann. Die hier benutzten Versuche sind die in der Arbeit von H. Goldschmidt und O. Udby[2]) veröffentlichten mit Ausnahme des für 0·01-norm. Chlorwasserstoff, der von Herrn Schjerve ausgeführt ist. Bei der Extrapolation von k auf den Wassergehalt 0 wurde die oben gegebene Gleichung benutzt. Für r müssen mit steigender Verdünnung des Chlorwasserstoffs immer kleinere r-Werte eingesetzt werden, für $c = 0{\cdot}001$ z. B. 0·07 statt 0·15 bei $c = 0{\cdot}1$. Alle Versuche sind mit der Essigsäurekonzentration 0·1 ausgeführt.

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 89, 131 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 60, 728 (1907).

Esterifikation der Essigsäure mit Chlorwasserstoff als Katalysator

c	k gef.	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·1	2·308	0·393	0·095	18·3	2·373
0·05	1·179	0·454	0·684	18·0	1·217
0·02	0·520	0·542	0·330	20·7	0·508
0·01	0·267	0·613	0·183	21·7	0·258
0·001	0·0283	0·820	0·250	18·3	0·0285
				Mittel: 19·4	

e) Sulfosalyzilsäure als Katalysator.

Auch aus den wenigen Versuchen über die katalytische Wirkung der Sulfosalizylsäure, die früher[1]) veröffentlicht wurden, lässt sich mit Hilfe der Leitfähigkeitsbestimmungen für diese Säure K_B berechnen.

c	k gef.	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·1	1·960	0·328	0·997	14·33	1·946
0·05	1·008	0·384	0·584	13·75	1·018
				Mittel: 14·09	

Eine Versuchsreihe mit $c = 0{\cdot}001$ gab die Geschwindigkeitskonstante 0·0262, γ für diese Verdünnung ist 0·79, woraus sich mit $K_A = 30{\cdot}4$ und $K_B = 14{\cdot}09$ die Konstante 0·0257 berechnet.

2. Versuche mit Propionsäure.

Die Versuche mit Trichlorbuttersäure als Katalysator (W.) geben folgende Resultate:

$c = 0{\cdot}1 \quad k = 0{\cdot}00280 \qquad c = 0{\cdot}01 \quad s = 0{\cdot}005 \quad k = 0{\cdot}00055$
$c = 0{\cdot}05 \quad k = 0{\cdot}00163$

Daraus berechnet sich K_A zu 21·55 bzw. 18·68. Ich nehme den Wert

$$K_A = 21$$

als wahrscheinlich an. Hier sei noch bemerkt, dass ein Versuch mit $c = 0{\cdot}1$, bei welchem 0·1 n. Anilinsalz statt des Natronsalzes angewandt wurde, $k = 0{\cdot}000624$, also nicht unerheblich höher als mit Natronsalz ergab. Die Ursache hierfür liegt in der starken Alkoholyse des Anilinsalzes[2]).

Für Trichloressigsäure als Katalysator (W.) wurde für $c = 0{\cdot}1$ $k = 0{\cdot}01161$ gefunden, für $c = 0{\cdot}05$ 0·00702. Aus diesen Werten,

[1]) H. Goldschmidt und O. Udby, Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 741 (1907).
[2]) H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 11 (1916).

$K_A = 21$ und der Affinitätskonstante der Säure $1{\cdot}5 \times 10^{-6}$, folgt für K_B 0·0349 bzw. 0·025. Direkte Versuche mit $c = 0{\cdot}1$ und $s = 0{\cdot}05$ (s ist die Konzentration des Natriumtrichlorazetats) und $c = 0{\cdot}05$, $s = 0{\cdot}05$ geben die Konstanten 0·00308 und 0·0016, woraus K_B zu 0·0308 bzw. 0·032 folgt. Berechnet man die Geschwindigkeiten mit $K_A = 21$ und K_B mit 0·0307 (Mittelwert), so ergibt sich

	k ber.	k gef.
$c = 1{\cdot}0$	0·01119	0·01161
$c = 0{\cdot}05$	0·00729	0·00702

Mit Pikrinsäure als Katalysator (U. u. W.) ergeben sich folgende Werte:

c	s	k gef.	γ'	γ	$K_A c \gamma$	K_B	k ber.
0·1	—	0·1204	—	0·04097	0·0860	0·3590	0·1207
0·05	—	0·0778	—	0·05479	0·0575	0·4295	0·0746
0·05	0·05	0·0268	0·319	0·01013	0·0097	0·3462	0·0270
0·05	0·1	0·0219	0·2555	0·00663	0·0063	0·3134	0·0243
					Mittel:	0·362	

Mit Chlorwasserstoff (W.) wurden folgende Resultate erzielt:

c	k gef.	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·1	1·530	0·393	0·825	11·6	1·520
0·05	0·785	0·454	0·477	11·3	0·790
			Mittel:	11·45	

3. Versuche mit n. Buttersäure.

Leider habe ich nur wenige Versuche über Veresterung der n. Buttersäure mit Trichlorbuttersäure als Katalysator in absolut ammoniakfreiem Alkohol. Die älteren Versuche waren alle mit ammoniakhaltendem Alkohol angestellt und gaben darum zu niedrige Werte. Die Konstanten mit $c = 0{\cdot}1$ und 0·05 waren 0·00173 und 0·00102 (T.). Für 0·1 n. Trichlorbuttersäure mit Zusatz von 0·05 n. Natriumsalz wurde übereinstimmend (F., G.) 0·00039 gefunden. K_B ist also in diesem Fall zu 0·0039 anzunehmen. (Mit Anilinsalz wurde 0·0044 erhalten.) Aus den hier angeführten Daten findet man K_A aus dem Versuch mit $c = 0{\cdot}1$ zu 13·3, aus dem mit $c = 0{\cdot}05$ zu 11·5, also in minder guter Übereinstimmung. Ich möchte den Wert

$$K_A = 11{\cdot}7$$

als den richtigen ansehen.

Die Versuche mit den anderen Katalysatoren sind alle von Herrn Udby ausgeführt. Trichloressigsäure gab folgende Werte:

$c = 0{\cdot}1$	$c = 0{\cdot}1 \quad s = 0{\cdot}1$	$c = 0{\cdot}1 \quad s = 0{\cdot}05$
$k = 0{\cdot}00670$ [1])	$0{\cdot}00205$	$0{\cdot}00197$

Mit $K_A = 11{\cdot}7$ erhält man $K_A \gamma c = 0{\cdot}00453$, woraus sich K_B zu $0{\cdot}0217$ berechnet, während die direkte Bestimmung, wie aus obigen Zahlen folgt, 0 02 gibt.

Die Resultate der Esterifizierung mit Pikrinsäure als Katalysator finden sich in der folgenden Tabelle:

Esterifizierung der n. Buttersäure mit Pikrinsäure als Katalysator.

a	c	s	k gef.	γ'	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·1	0·1	—	0·0610	—	0·0479	0·04097	(0·134)	0·0642
0·1	0·05	—	0·0401	—	0·05473	0·0320	0·171	0·0400
0·1	0·01	—	0·0141	—	0·108	0·0126	0·168	0·0141
0·1	0·1	0·1	0·0235	0·2555	0·00663	0·00774	0·159	0·0246
0·1	0·05	0·05	0·0145	0·319	0·0095	0·00558	0·180	0·0140
0·1	0·05	0·1	0·0120	0·2555	0·0062	0·00363	0·169	0·0120
0·1	0·01	0·1	0·00231	0·2555	0·00476	0·00056	0·174	0·00225
0·2	0·01	0·1	0·00220	0·2555	0·00476	0·00056	0·164	0·00225
0·3	0·01	0·1	0·00231	0·2555	0·00476	0·00056	0·174	0·00225
0·1	0·01	0·15	0·00239	0·2326	0·0037	0·00043	(0·196)	0·00212
						Mittel:	0·170	

Mit Chlorwasserstoff findet man das zu diesem Katalysator zugehörige K_B zu 5·38, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

c	k gef.	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·1	0·782	0·393	0·460	5·30	0·787
0·05	0·4145	0·454	0·2656	5·45	0·4126
				Mittel: 5·38	

Für Sulfosalizylsäure ergeben sich folgende Zahlen für K_B:

c	k gef.	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·1	0·709	0·328	0·384	4·84	0·698
0·05	0·362	0·384	0·225	4·45	0·369
				Mittel: 4·65	

[1]) Drei übereinstimmende Versuche.

4. Versuche mit Isobuttersäure.

Mit Trichlorbuttersäure ($c = 0{\cdot}1$) wurde übereinstimmend (T. u. A.) $k = 0{\cdot}00102$ erzielt, für $c = 0\,05$ 0·000624 (T.). Eine Bestimmung der Geschwindigkeit bei Zusatz von Natriumtrichlorbutyrat liegt nicht vor, dagegen hat Herr J. Andersen, der die Untersuchung der Isobuttersäure durchführte, eine Reihe von Geschwindigkeitsmessungen mit Zusatz von Anilinsalz ausgeführt. Er fand für $c = 0{\cdot}1$, $s = 0{\cdot}005$ k zu 0 000237, für $c = 0\,2$, $s = 0{\cdot}05$ 0·00516, für $c = 0{\cdot}2$, $s = 0{\cdot}1$ im Durchschnitt $k = 0\,0005$. Daraus würde sich K_B zu 0·0025 berechnen. Da beim Anilinsalz Alkoholyse vorliegt, durch die die Geschwindigkeitskonstante vergrössert wird, so habe ich nach Analogie der Geschwindigkeitskonstanten bei Propionsäure und n. Buttersäure unter den gleichen Verhältnissen diesen Wert durch 1·13 dividiert und komme so zu $K_B = 0{\cdot}0022$. Wird dieser Wert zur Berechnung von K_A benützt, so ergibt sich diese Grösse aus den Versuchen mit $c = 0\,1$ zu 7·8, aus denen mit $c = 0{\cdot}05$ zu 7·1. Ich habe bei den weiteren Berechnungen

$$K_A = 7$$

gesetzt.

Trichloressigsäure ($c = 0{\cdot}1$) gibt ein Mittel $k = 0{\cdot}00371$. Daraus folgt $K_A \gamma c$ zu 0·00271, woraus $K_B = 0{\cdot}01$ folgt. Die Veresterung unter Zusatz von 0·1 n. Natriumtrichlorazetat gab $k = 0{\cdot}00113$, also $K_B = 0{\cdot}0113$.

Pikrinsäure gab unter verschiedenen Konzentrationsbedingungen folgende Werte:

c	s	k gef.	γ'	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·1	—	0·0 67	—	0·04097	0·0287	0·0841	0·0385
0·05	—	0·0238	—	0·05479	0·0192	0·0973	0·0240
0·01	—	0·00858	—	0·108	0·00756	0·1144	0·00847
0·05	0·05	0·00838	0·319	0·01013	0·00335	0·1016	0·00840
0·01	0·1	0·00147	0·2555	0·00476	0·00033	0·1144	0·00135
					Mittel:	0·102	

K_B für Chlorwasserstoff wurde aus Versuchen mit den Konzentrationen 0·1 und 0·05 berechnet.

c	k gef.	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·1	0·437	0·393	0·275	2·67	0·441
0·05	0·236	0·454	0·159	2·82	0·234
			Mittel:	2·74	

Mit Sulfosalizylsäure wurden keine Versuche ausgeführt.

5. Versuche mit Isovaleriansäure.

Nach Versuchen von Herrn Svendsen wurde bei Anwendung von 0·1-n. Trichlorbuttersäure $k = 0{\cdot}000391$ gefunden, nach Versuchen von Feigl 0·000371. Bei Zusatz von 0·1-n. Anilinsalz ergab sich $k = 0{\cdot}000156$, bei Zusatz von 0·1-n. Natriumsalz $k = 0\,000123$ (W.). Mit Hilfe des letzteren Wertes findet man $K_A = 2\,58$ bzw. 2·40. Für 0·05-n. Trichlorbuttersäure wurde $k = 0{\cdot}000140$ gefunden (F.), woraus sich $K_A = 2{\cdot}5$ ergibt. Ich habe den Rechnungen den Wert

$$K_A = 2{\cdot}4$$

zugrundegelegt.

Für 0·1-n. Trichloressigsäure ist $k = 0{\cdot}00162$, 0·2-n. Säure 0·00255 (S.). Mit $K_A = 2{\cdot}4$ findet man $K_B = 0{\cdot}0069$ bzw. 0·0061. Bei $c = 0{\cdot}2$ und 0·05-n. Natriumtrichlorazetat wurde $k = 0{\cdot}00120$ gefunden, woraus $K_B = 0{\cdot}006$ folgt.

Mit Pikrinsäure (Sv. u. F.) ergaben sich folgende Werte:

c	s	k gef.	γ'	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·1	—	0·0136	—	0·04097	0·00983	0·0393	0·0142
0·05	—	0·00855	—	0·05473	0·00657	0·0419	0·00871
0·01	—	0·00295	—	0·108	0·00259	0·0404	0·00299
0·01	0·1	0·000576	0·2555	0·00476	0·000120	0·0458	0·000560
0·01	0·05	0·000670	0·319	0·0081	0·000194	0·0480	0·000643
0·02	0·05	0·00131	0·319	0·00902	0·000374	0·0497	0·00123
					Mittel:	0·0442	

Chlorwasserstoff gab folgende Werte:

c	k gef.	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·2	0·2982	0·333	0·1598	1·04	0·3000
0·1	0·1621	0·393	0·0943	1·11	0·1580
0·05	0·0821	0·454	0·0546	1·01	0·0833
			Mittel:	1·05	

Zum Vergleich hat Dr. Feigl eine Reihe von Esterisationsversuchen mit synthetischer Isovaleriansäure ausgeführt, die folgende, mit obigen gut übereinstimmende Werte geben:

Pikrinsäure als Katalysator.

c	k	K_B
0·1	0·01326	0·0358
0·05	0·00837	0·0380
0·01	0·00296	0·0415

Chlorwasserstoff als Katalysator.

c	k	K_B
0·1	0·1676	1·21
0·05	0·0843	1·09

6. Versuche mit n. Valeriansäure.

Mit n. Valeriansäure (Kahlbaumsches Präparat) wurden einige wenige Versuche ausgeführt (Sv.). Wie ich schon früher mitgeteilt habe, zeigt diese Säure und überhaupt die höheren normalen Fettsäuren ungefähr dieselben Geschwindigkeitskonstanten, wie n. Buttersäure. Direkte Bestimmungen von K_B wurden hier nicht vorgenommen. Für K_A gibt der Wert 11 ziemlich befriedigende Resultate. Folgende k-Werte wurden für die verschiedenen Katalysatoren gefunden:

	c	s	k	K_B
$C_2HCl_3O_2$.	0·1	—	0·00675	0·018
$C_6H_3N_3O_7$.	0·1	—	0·0684	0·201
$C_6H_3N_3O_7$.	0·01	0·1	0·00272	0·221
HCl . . .	0·1	—	0·785	5·81
HCl . . .	0·05	—	0·394	5·28

7. Versuche mit Trimethylessigsäure (W.).

Diese Säure verestert sich sehr langsam, darum konnte mit den schwächsten Katalysatoren nicht gearbeitet werden. Man erhält mit $K_A = 0\,48$ recht befriedigende Resultate.

	c	s	k gef.	K_B	K_B Mittel	k ber.
$C_6H_3N_3O_7$.	0·1	—	0·00259	0·00657	0·00654	0·00259
$C_6H_3N_3O_7$.	0·05	—	0·00163	0·00677		0·00164
$C_6H_3N_3O_7$.	0·1	0·05	0·00111	0·00628		0·00113
HCl . . .	0·1	—	0·0362	0·29	0·285	0·0361
HCl . . .	0·05	—	0·0180	0·26		0·0188

Auch mit der vierten isomeren Säure $C_5H_{10}O_2$, der Methyläthylessigsäure, wurden einige Versuche angestellt, die aber keine gut stimmenden Geschwindigkeitskonstanten geben. Für 0·1-n. Chlorwasserstoff ist k im Mittel ungefähr 0·13, für 0·1-n. Pikrinsäure etwa 0·01.

Ich lege den Versuchen über Valeriansäuren mit Ausnahme der über Isovaleriansäure keine Beweiskraft für die Theorie der Katalyse bei, da die direkte Bestimmung von K_B für die schwachen Katalysatoren fehlt. Ich habe sie nur mitgenommen, um auf den Einfluss der Konstitution auf die Geschwindigkeit der Esterbildung aufmerksam zu machen. Je verzweigter die Kohlenstoffkette ist, um so kleiner ist

die Reaktionsgeschwindigkeit, wie die folgende Zusammenstellung der k-Werte für 0·1 Chlorwasserstoff und 0·1 Pikrinsäure zeigt:

	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH.CH_2COOH$	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH.COOH$	$(CH_3)_3C.COOH$
HCl . .	0·785	0·162	ca. 1·13	0·0362
$C_6H_3N_3O_7$	0·0684	0·0136	ca. 0·01	0·00259

8. Versuche mit Heptylsäure.

Trichlorbuttersäure als Katalysator gab ($c = 0·1$) die Werte $k = 0·00160$ (F.) und 0·00154 (Sv.). Zusatz von 0·5 Natriumsalz gab $k = 0·00042$ (F). (0·1-n. Anilinsalz lieferte wieder einen höheren Wert, nämlich 0·00047 (Sv.). Aus den zwei ersten Versuchen und dem Wert 0·00042 ergibt sich $K_A = 11·6$ und 11·0. Ich habe bei meinen Berechnungen

$$K_A = 11$$

gewählt.

Trichloressigsäure (Sv.) gibt in der Konzentration 0·1 $k = 0·00648$, in $c = 0·2$ 0·0101. Daraus folgt $K_A\gamma c$ zu 0·00426 bzw. 0·00603 und K_B zu 0·0222 bzw. 0·0204. Versuche mit $c = 0·01$ und s (Natriumsalz) $= 0·1$ gaben im Mittel 0·00179, woraus $K_B = 0·0179$ folgt, also in befriedigender Übereinstimmung mit der Berechnung:

Pikrinsäure (Sv.) gab folgende Werte:

c	s	k gef.	$K_A\gamma c$	K_B	k ber.
0·1	—	0·0622	0·0451	0·178	0·0659
0·05	—	0·0386	0·0301	0·182	0·0399
0·01	—	0·0140	0·0117	0·234	0·0138
0·01	0·1	0·00270	0·0052	0·219	0·0258
0·01	0·05	0·00306	0·0089	0·219	0·0294
			Mittel:	0·207	

Die Veresterung mit Chlorwasserstoff (Sv.) gab für $c = 0·1$ $k = 0·785$, für $c = 0·05$ $k = 0·0394$, woraus K_B zu 5·8 bzw. 5·3 folgt. Mit dem Mittel, 5·55, berechnet sich k zu 0·769 bzw. 0·402.

Die normalen Säuren der Fettsäurereihe mit 6, 8, 9 und 12 Kohlenstoffatomen geben fast dieselben Konstanten, wie n. Buttersäure, n. Valeriansäure und Heptilsäure[1]).

9. Versuche mit Phenylessigsäure.

Trichlorbuttersäure ($c = 0·1$) gab die Konstanten $k = 0·00180$ und 0·00179 (T.). Für $c = 0·05$ wurde $k = 0·00114$ gefunden.

[1]) Vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 684 (1911).

Rückdrängung der Dissoziation bei $c = 0{\cdot}1$ und $s = 0{\cdot}05$ (Natriumsalz) bewirkte eine Erniedrigung der Geschwindigkeit auf $k = 0.000505$ (F). Daraus findet man für K_A 12 7 und 12·3. Ich habe für meine Berechnungen

$$K_A\ 12{\cdot}4$$

gewählt.

Für Trichloressigsäure (U.) $c = 0{\cdot}1$ wurde im Mittel 0·00712 gefunden, woraus K_B zu 0 023 folgt. Versuche mit $c = 0{\cdot}1$ und $s = 0{\cdot}1$ bzw. 0·05 gaben $k = 0{\cdot}00225$ und 0·00213, woraus $K_B = 0{\cdot}0217$ im Mittel folgt.

Mit Pikrinsäure wurden sehr viele Versuche ausgeführt (U.), die mit $K_A = 12{\cdot}4$ berechnet fast durchwegs gut übereinstimmende K_B-Werte geben.

Esterifikation der Phenylessigsäure mit Pikrinsäure als Katalysator.

a	c	s	k gef.	γ'	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·1	0·1	—	0·0680	—	0·04097	0·0510	0·179	0·0685
0·1	0·05	—	0·0433	—	0·05473	0·0340	0·197	0·0427
0·1	0·01	—	0·0152	—	0·108	0·01345	0·185	0·0151
0·2	0·01	—	0·0148	—	0·108	0·01345	0·151	0·0151
0·1	0·1	0·025	0·0367	0·390	0·0153	0·0190	0·180	0·0370
0·1	0·1	0·1	0·0248	0·2555	0·00663	0·0082	0·167	0·0264
0·2	0·1	0·1	0·0236	0·2555	0·00663	0·0082	0·155	0·0264
0·3	0·1	0·1	0·0240	0·2555	0·00663	0·0082	0·159	0·0264
0·1	0·05	0·025	0·0188	0·390	0·01484	0·0096	0·195	0·0186
0·1	0·05	0·05	0·0152	0·319	0·0095	0·0059	0·188	0·0150
0·1	0·05	0·1	0·0125	0·2555	0·0062	0·00376	0·176	0·0129
0·1	0·01	0·05	0·00328	0·319	0·0081	0·00100	0·230	0·0286
0·1	0·01	0·1	0·00236	0·2555	0·00476	0·00059	0·178	0·0241
0·2	0·01	0·1	0·00242	0·2555	0·00476	0·00059	0·184	0·0241
0·3	0·01	0·1	0·00240	0·2555	0·00476	0·00059	0·182	0·0241
0·1	0·01	0·15	0·00269	0·2326	0·0037	0·00046	0·224	0·0228
						Mittel:	0·183	

Grössere Abweichungen vom Mittelwert zeigen sich nur bei der einen Versuchsreihe mit $c = 0{\cdot}01$, wo wegen der Kleinheit des nicht dissoziierten Anteils schon vier Einheiten in der letzten Dezimale die grosse Differenz in den K_B-Werten hervorruft, ferner bei den Versuchen mit $c = 0{\cdot}1$, $s = 0{\cdot}1$, die auch in den Essigsäureversuchen zu kleine K_B-Werte geben, und endlich bei der letzten Kombination mit dem grössten Anilinsalzzusatz.

Mit Chlorwasserstoff (U.) wurden folgende k- und K_B-Werte erhalten:

c	k gef.	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·2	1·713	0·333	0·826	6·65	1·747
0·1	0·924	0·393	0·487	7·20	0·906
0·05	0·469	0·454	0·282	6·85	0·470
0·02	0·210	0·540	0·134	(8·30)	0·197
0·01	0·112	0·613	0·076	(9·30)	0·103
0·001	0·0113	0·820	0·102	(6·11)	0·0114
				Mittel: 6·9	

Die ersten fünf k-Werte sind der Arbeit von H. Goldschmidt und O. Udby entnommen[1]), der letzte wurde später bestimmt. In der Extrapolationsgleichung wurde für r 0·2, 0·15, 0·1, 0·08 und 0·07 eingesetzt. Die K_B-Werte schwanken ziemlich stark, man muss aber bedenken, dass bei den grösseren Verdünnungen des Chlorwasserstoffs der nicht dissoziierte Anteil verhältnissmäsig klein ist, was eine Unsicherheit hervorruft. Die berechneten Werte, bei denen das aus den drei stärksten Konzentrationen sich ergebende K_B eingesetzt wurde, stimmen denn auch mit den gefundenen befriedigend überein.

Für Sulfosalizylsäure ergibt sich aus Tabelle 27 loc. cit. k zu 0·817 und K_B zu 6·1.

10. Versuche mit Phenylpropionsäure (Hydrozimtsäure).

Für Trichlorbuttersäure (G.) wurde bei $c = 0·1$ $k = 0·00187$, bei $c = 0·05$ $k = 0·00116$ gefunden, bei $c = 0·1$ und s (Natriumsalz) $= 0·05$ $k = 0·00039$. Daraus folgt $K_A = 14·5$ bzw. 13·4. Gerechnet wurde mit

$$K_A = 14·5.$$

Trichloressigsäure (W.) gab für $c = 0·1$ $k = 0·00784$, für $c = 0·05$ $k = 0·00474$. Daraus folgt $K_B = 0·0223$ bzw. 0·0154. Die direkte Bestimmung ($c = 0·1$, $s = 0·05$) gab 0·0197.

Folgende Werte wurden für Pikrinsäure (W.) gefunden:

c	s	k gef.	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·1	—	0·0764	0·0594	0·177	0·0770
0·05	—	0·0481	0·0397	0·178	0·0483
0·025	—	0·0312	0·0267	0·194	0·0310
0·1	0·05	0·0332	0·0147	0·187	0·0329
				Mittel: 0·184	

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 741 (1910).

Chlorwasserstoff (W.) verhält sich wie folgt:

c	k gef.	γ	$K_A\gamma c$	K_B	k ber.
0·15	1·405	0·360	0·783	6·48	1·380
0·1	0·954	0·393	0·570	6·33	0·955
0·05	0·499	0 454	0·330	6·19	0·503
0·025	0·257	0·520	0·189	(5·65)	0·263
			Mittel:	6·33	

11. Versuche mit Glykolsäure (W).

Bei dieser Säure zeigten sich einige Unregelmässigkeiten. Dass die Veresterung derselben mit Hilfe von starken Säuren normal verläuft, ist von E. Fischer und A. Speier[1]) erwiesen. Wie weit die Abweichungen von den theoretischen Werten Versuchsfehlern zuzuschreiben sind, bin ich momentan nicht in der Lage zu prüfen.

Mit Trichlorbuttersäure wurden zu verschiedenen Zeiten zwei stark abweichende Werte erhalten, nämlich 0 00376 und 0·00464. Mit Zusatz von Natriumtrichlorbutyrat ergab sich für $c = 0·1$, $s = 0·05$ 0·000489 und für $c = 0·15$, $s = 0·05$ $k = 0·00756$, woraus sich K_B in guter Übereinstimmung zu 0·00504 bzw. 0 00489 berechnet. Mit dieser Zahl folgt aus dem zweiten Versuch ($k = 0·00464$)

$$K_A = 41·5,$$

während aus dem ersten Versuch 32·5 folgt, womit bei den weiteren Versuchsreihen gar keine Übereinstimmung zu erhalten ist.

Mit Trichloressigsäure wurden gleichzeitig mit den oben erwähnten Versuchen Esterifizierungsversuche angestellt, die gut übereinstimmten. Mit $c = 0·1$ wurde 0·0197 bzw. 0·0188 erhalten, Mittel 0·0193, mit $c = 0·05$ 0·0133 und 0·0123, Mittel 0·0128. Mit $c = 0·1$ und $s = 0·05$ ergab sich $k = 0·00310$, woraus $K_B = 0·031$ folgt. Berechnet man diese Versuche mit $K_A = 41·5$, so folgt:

c	k gef.	$K_A c\gamma$	K_B	k ber.
0·1	0·0193	0·0161	0·032	0·0191
0·05	0·0128	0·0114	0·028	0·0129
			Mittel: 0·030	

Hier ist also die Übereinstimmung durchaus befriedigend.

[1]) B. B. 28, 3252 (1895).

Die Versuche mit Pikrinsäure stimmten weniger gut.

c	s	k gef.	$K_A c\gamma$	K_B	k ber.
0·1	—	0·217	0·176	0·491	0·215
0·05	—	0·145	0·114	(0·656)	0·1·9
0·025	—	0·0948	0·0771	(0·761)	0·0881
0·01	—	0·0549	0·0448	(0·127)	0·0490
0·1	0·05	0·0850	0·0420	0·434	0·0886
0·05	0·1	0·0330	0·0129	0·411	0·0363
0·01	0·1	0·00741	1·00196	0·548	0·0665
			Mittel:	0·471	

Von den drei stark abweichenden Werten mit $c = 0{\cdot}05$, 0·025 und 0·01 sind die beiden ersten Mittelwerte aus je zwei gut stimmenden Versuchsreihen, der letzte dagegen ist nur einmal bestimmt worden.

Bei den Versuchen mit Chlorwasserstoff ist die Übereinstimmung der K_B-Werte eine sehr gute, wie folgende Tabelle zeigt:

c	k gef.	γ	$K_A \gamma c$	K_B	k ber.
0·1	3·312	0·393	1·631	27·7	3·300
0·05	1·673	0·454	0·942	26·8	1·693
0·025	0·876	0·520	0·540	28·0	0·870
			Mittel:	27·5	

Hier sei noch erwähnt, dass alkoholische Lösungen von Glykolsäure bei längerem Stehen eine Abnahme des Säuretiters zeigen, also wahrscheinlich Selbstveresterung erleiden. Die Reaktion verläuft bimolekular, die Konstante ist im Mittel 0·0014.

Im folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der K_A-Werte sowie der K_B-Werte, wie sie sich für die verschiedenen Katalysatoren ergeben.

Säure	K_A	K_B			
		$C_4H_5Cl_3O_2$	$C_2HCl_3O_2$	$C_6H_3N_3O_7$	HCl
Essigsäure . . .	30·4	0·0062	0·035	0·436	19·4
Propionsäure . .	21·0	0·0055	0·031	0·362	11·5
n. Buttersäure . .	11·7	0·0039	0·020	0·170	5·4
Isobuttersäure . .	7·0	0·0022	0·011	0·102	2·7
n. Valeriansäure .	11·0	—	0·018	0·210	5·5
Isovaleriansäure .	2·4	0·0012	0·006	0·044	1·1
Trimethylessigsäure	0·48	—	—	0·0065	0·29
Heptylsäure . . .	11·0	0·0042	0·018	0·207	5·5
Phenylessigsäure .	12·4	0·0050	0·022	0·183	6·9
Phenylpropionsäure	14·5	0·0039	0·020	0·184	6·3
Glykolsäure . . .	41·5	0·0050	0·031	0·471	27·5

Man sieht aus dieser Tabelle für das Erste, dass die früher mehrfach geäusserte Vermutung, das Verhältnis $K_A/K_{B(HCl)}$ sei für alle Lösungsmittel gleich 1, für Äthylalkohol durchaus nicht eintrifft. Man hat dies für die katalytische Wirkung der Salzsäure in wässerigen Lösungen gefunden, auch für Methylalkohol scheint es bei einiger rechnerischer Anstrengung zu stimmen, bei Äthylalkohol hingegen ist dieses Verhältnis, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, viel grösser.

Betrachtet man das Verhältnis von K_A zu K_B für einen bestimmten Katalysator, so findet man, dass dieses durchaus nicht konstant ist. Wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, nimmt dieses Verhältnis bei den zwei schwächsten Katalysatoren, Trichlorbuttersäure und Trichloressigsäure, für welche K_B direkt bestimmt werden konnte, mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, soweit es sich um die normalen Säuren handelt, doch wird die Abnahme mit wachsendem Molekulargewicht immer kleiner. Die Isosäuren verhalten sich ähnlich. Von den beiden homologen Verbindungen Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure zeigt letztere ein größeres K_A/K_B. Die Glykolsäure gibt das grösste K_A/K_B für beide Katalysatoren. In der Pikrinsäurereihe lassen sich derartige Gesetzmässigkeiten nicht ersehen, ebensowenig in der Chlorwasserstoffreihe.

Säure	K_A/K_B			
	$C_4H_5Cl_3O_2$	$C_2HCl_3O_2$	$C_6H_3N_3O_7$	HCl
Essigsäure	4800	870	70	1·56
Propionsäure . . .	3900	680	58	1·83
n. Buttersäure . .	3000	590	59	2·52
Isobuttersäure . .	3200	620	69	2·56
n. Valeriansäure . .	—	610	52	2·0
Isovaleriansäure . .	2000	400	54	2·20
Trimethylessigsäure .	—	—	74	1·67
Heptylsäure . . .	2600	520	53	2·0
Phenylessigsäure . .	2500	570	68	1·8
Phenylpropionsäure .	3800	720	79	2·3
Glykolsäure . . .	8300	1340	88	1·5

Nach der Theorie, die ich für die Esterbildung entwickelt habe, ist es verständlich, dass das Verhältnis K_A/K_B bei der Veresterung verschiedener Säuren mit demselben Katalysator verschieden ausfällt. K_A ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen der zu veresternden Säure und dem Komplexion (C_2H_6O, H), K_B hingegen die Konstante für die Reaktion der Säure mit dem nicht dissoziierten Komplex Alkohol-Katalysatorsäure. Es ist kein zwingender Grund vor-

handen, dass z. B. die Geschwindigkeitskonstanten für die Vereinigung von Essigsäure mit dem Komplex $C_2HCl_3O_2$, C_2H_6O und von Phenylessigsäure mit demselben Komplex im gleichen Verhältnis zueinander stehen, wie die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der beiden Säuren mit dem Komplexion (C_2H_6O, H).

Was das gegenseitige Verhältnis der K_B-Werte für die einzelnen Katalysatorsäuren anbelangt, so zeigt sich dieselbe Gesetzmässigkeit wie bei der Esterbildung in Methylalkohol, indem K_B um so grösser wird, je stärker der betreffende Katalysator dissoziiert ist. Es scheint eine zahlenmässige Beziehung zwischen Dissoziationsgrad und K_B wenigstens bei den schwächeren Katalysatoren hervorzutreten. Lösungen gleicher Konzentration von Trichloressigsäure und Trichlorbuttersäure verhalten sich in ihren Dissoziationsgraden wie 3·8 zu 1. Die K_B-Werte für Trichloressigsäure sind fünf- bis sechsmal so gross wie die für Trichlorbuttersäure. Pikrinsäure ist ungefähr elfmal so stark dissoziiert wie Trichloressigsäure. Bildet man den Quotienten der entsprechenden K_B-Werte, so erhält man fast ausnahmslos Zahlen, die zwischen 9 und 12 liegen. Übrigens möchte ich einen Fall erwähnen, der möglicherweise eine Ausnahme bildet. Ich liess untersuchen, wie sich Trinitrobenzoesäure ($\varkappa = 7 \times 10^{-7}$) als Katalysator verhält. Bei der Veresterung der Essigsäure wurde für $c = 0{\cdot}1$ $k = 0{\cdot}01171$, für $c = 0{\cdot}05$ $k = 0{\cdot}00748$ gefunden (F). Die direkte Bestimmung von K_B liess sich nicht ausführen, denn die Lösung von Essigsäure, Trinitrobenzoesäure und deren Natriumsalz begann nach kurzer Zeit Kohlensäure zu entwickeln, und in der Flüssigkeit liess sich *s*-Trinitrobenzol nachweisen. Mit Hilfe der Konstanten K_A (30·4) und der Dissoziationsgrade der Trinitrobenzoesäure (0·0027 für $c = 0{\cdot}1$ und 0·0037 für $c = 0{\cdot}05$) lässt sich K_B nach der Formel berechnen:

$$K_B = \frac{\frac{k}{c} - K_A\gamma}{1 - \gamma}.$$

Man findet für $c = 0{\cdot}1$ $K_B = 0{\cdot}035$, für $c = 0{\cdot}05$ $K_B = 0{\cdot}037$, im Mittel also 0·0036. Das ist aber fast genau derselbe Wert, den wir für Trichloressigsäure gefunden haben, die eine stärkere Säure ist als Trinitrobenzoesäure (Verhältnis der Dissoziationsgrade 1·46).

Ich habe auch, wie dies Herr Bjerrum für die Veresterungskonstanten für Methylalkohol getan hat, die Quotienten $\frac{K_{HCl}}{K_{Pikr.}}$ gebildet, wobei ich für Pikrinsäure sowohl die mit reinen Säurelösungen, wie auch die

mit Salzzusatz gefundenen Konstanten einsetzte. Es zeigte sich, dass im allgemeinen diese Quotienten bei den verschiedenen Säuren stark differieren.

Zusammenfassung.

1. Untersuchungen über die Esterifizierung von 11 Säuren in Äthylalkohol unter dem Einfluss von vier verschiedenen Katalysatoren haben ergeben, dass sich die Esterifizierungsgeschwindigkeit in recht befriedigender Weise nach der Formel

$$k = c[K_A\gamma + K_B(1-\gamma)]$$

berechnen lässt. Die Annahme, dass nicht bloss das Wasserstoffion des Katalysators, sondern auch der undissoziierte Anteil desselben katalysierend wirkt, wird dadurch gestützt.

2. K_B, die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion des nicht dissoziierten Anteils des Katalysators mit der zu veresternden Säure und Alkohol, ist im allgemeinen um so grösser, je grösser die Affinitätskonstante des Katalysators ist.

3. Das Verhältnis von K_A, der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Wasserstoffions mit der zu veresternden Säure und Alkohol, zu K_B ist im allgemeinen für die verschiedenen Säuren bei Anwendung ein und desselben Katalysators nicht konstant.

4. Das Verhältnis K_A/K_B ist bei Anwendung von Chlorwasserstoff als Katalysator nicht gleich eins, sondern bei allen untersuchten Säuren erheblich grösser.

Kristiania, Chemisches Laboratorium der Universität, im Juli 1919.

Zur Ableitung der Smoluchowskischen Formel der örtlichen Verteilung der Teilchen in einem kinetischen Felde.

Bemerkung zu einer früheren Arbeit[1]).

Von

R. Lorenz und W. Eitel.

(Eingegangen am 2. 8. 19.)

Herr Professor Dr. R. v. Mises in Dresden hatte die Freundlichkeit, uns darauf aufmerksam zu machen, dass in unserer Ableitung der Smoluchowskischen Verteilungsgleichung durch den zweimaligen Übergang vom Logarithmus zur Zahl und wieder zurück sich trotz des richtigen Endergebnisses eine Zwischenformel gebildet hat, die für sich allein betrachtet nicht richtig ist. Wir erlauben uns, den von genanntem Herrn vorgeschlagenen Weg zur einwandfreien Ableitung der wichtigen Beziehung

$$\mathfrak{W}_{n(\nu)} = \sqrt{\frac{1}{2\nu\pi}}\, e^{-\frac{\nu}{2}\delta^2} \tag{6}$$

darzustellen.

Der Logarithmus der gesuchten Wahrscheinlichkeit war zuletzt[2]) bestimmt durch die Gleichung

$$ln\, \mathfrak{W}_{n(\nu)} = (n-\nu) + n \cdot ln\left(\frac{\nu}{n}\right) + \frac{1}{2} ln\left(\frac{1}{2n\pi}\right).$$

Ferner hatten wir den relativen Abweichungsgrad δ definiert durch die Gleichung (4)

$$\frac{n-\nu}{\nu} = \delta,$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 293 (1913).

[2]) Loc. cit. S. 298.

woraus ohne weiteres

$$\frac{n}{\nu} = 1 + \delta$$

folgt.

Durch Substitution erhält man aus der obigen Gleichung für den

$$ln\, \mathfrak{W}_{n(\nu)} = \nu\delta - \nu(1+\delta) ln(1+\delta) - \frac{1}{2} ln 2\nu\pi (1+\delta) .$$

Da δ jedenfalls eine kleine Grösse ist, dürfen wir die Reihe

$$ln(1+\delta) = \delta - \frac{1}{2}\delta^2 + \frac{1}{3}\delta^3 - \frac{1}{4}\delta^4 \pm \cdots$$

an der Stelle $-\frac{1}{2}\delta^2$ abbrechen; ausserdem ist in der vorhergehenden Gleichung im letzten Gliede der Faktor $(1+\delta)$ gegen 1 zu vernachlässigen; wir erhalten so

$$ln\, \mathfrak{W}_{n(\nu)} = \nu\delta - \nu(1+\delta)(\delta - \frac{1}{2}\delta^2) - \frac{1}{2} ln 2\nu\pi = -\frac{\nu}{2}\delta^2 - \frac{1}{2} ln 2\nu\pi$$

woraus ohne weiteres und ohne die logarithmischen Übergänge folgt:

$$\mathfrak{W}_{n(\nu)} = \sqrt{\frac{1}{2\nu\pi}}\, e^{-\frac{\nu}{2}\delta^2}$$

was zu beweisen war.

Herrn Professor von Mises sagen wir für die freundliche Benachrichtigung zu unserer Arbeit unseren besten Dank.

Frankfurt a. M.,
Institut für physikalische Chemie und mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Redaktionelle Notiz.

Die gegenwärtige internationale Lage verlangt für die nächste Zeit selbständiges Vorgehen Deutschlands in der Frage der Atomgewichtsfestsetzung. Zur Förderung dieser Tätigkeit wird die Redaktion eine Serie von Neuberechnungen veröffentlichen, die vor etwa 10 Jahren für das „Handbuch der allgemeinen Chemie“ in Angriff genommen, durch die Kriegszeit aber an der Vollendung gehindert worden sind.

Fachgenossen, die bereit sind, an der Fertigstellung der Arbeit mitzuwirken, werden hierdurch um Nachricht gebeten.

Redaktion der Zeitschr. f. physik. Chemie.

Bücherschau.

Experimentelle Einführung in die Chemie von A. v. Antropoff. IX + 194 S. Karlsruhe, G. Braunsche Hofbuchdruckerei und Verlag. 1919. Preis geh. M. 6.—

Für die Abfassung dieses Leitfadens waren in der Hauptsache zwei Gesichtspunkte massgebend: Dass der heute meist noch übliche Lehrgang, bei dem mit der analytischen Chemie begonnen wird, nicht geeignet ist, den Drang zum Experimentieren zu befriedigen, den gerade die besten Studenten auf die Hochschule mitbringen, und dass andererseits diejenigen Bücher, welche diesem Gesichtspunkt Rechnung tragen, wie das vorzügliche Buch von Smith-Haber, eine so grosse Zahl von Aufgaben enthalten, dass der Lehrer eine Auswahl treffen muss.

Der Verf. will dagegen einen geschlossenen Lehrgang bieten, der keine wesentlichen Lücken aufweist, von dem aber auch nichts fortgelassen werden kann, ohne dass der Zusammenhang zerstört würde. Der Inhalt des Buches lässt sich nach den Erfahrungen des Verf. in einem Semester durcharbeiten.

Im einzelnen lehnt sich das Buch vielfach an das von Smith-Haber an, man merkt aber überall, dass man das Ergebnis langjähriger Lehrerfahrung vor sich hat.

Das Buch ist zweifellos nicht nur sehr geeignet, den Studenten in die experimentelle Arbeit einzuführen, sondern auch ganz besonders, ihn mit den theoretischen Grundlagen in einer Weise vertraut zu machen, wie es durch blosses Studium von Lehrbüchern niemals erreicht werden könnte. In den Text sind zahlreiche Fragen eingestreut, die schriftlich beantwortet werden sollen. Auch Studenten, die bereits auf dem gewöhnlichen Wege weiter vorgeschritten sind, würden deshalb diesen Leitfaden mit grossem Nutzen neben einem Lehrbuch durcharbeiten. *Halban.*

Die technische Gewinnung von Stickstoff, Ammoniak und schwefelsaurem Ammonium nebst einer Übersicht der deutschen Patente von G. Schuchardt, Ing.-Chemiker, Berlin. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. 47 Seiten. Stuttgart, F. Enke, 1919. Preis geh. M. 2.50.

Das Heft enthält eine kurze Übersicht der verschiedenen Verfahren der technischen Gewinnung von gebundenem Stickstoff, einige Abbildungen, die zum Teil sehr überflüssig sind, und eine Zusamenstellung der Patente. Diese Übersicht mag dem Spezialisten des Faches recht nützlich sein, der übrige Inhalt des Heftes hätte ohne Schaden für Wissenschaft und Technik ungedruckt bleiben können. *C. D.*

Mitteilungen aus dem Material-Prüfungs-Amt zu Berlin-Lichterfelde. Jahresbericht 1917.

Der Bericht erstreckt sich auf Prüfung von Metallen, Baumaterial, Papier und Textilstoffe, Ölen, auf Metallographie und allgemeine Chemie. Trotz der Kürze der Übersicht findet man manche interessante Angabe. *C. D.*

Druckfehler-Berichtigung.

Im Beitrag von A. Kailan in Zeitschr. f. physik. Chemie, XCIII. Bd., S. 613, Zeile 4 von oben muss es heissen:

statt: bei 75%, in zwanzigstelmolaren bei 79%;
richtig: bei 79%, in zwanzigstelmolaren bei 75%.